Polare[2.3]- und [3.3]-sigmatrope Umlagerungen

Bernhard Kohl

1979

Polare [2.3] - und [3.3] - sigmatrope Umlagerungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität

vorgelegt von
Bernhard Kohl
aus Lechbruck/Allgäu

1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Klaus Gollnick

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juli 1979

Meinen Eltern und meiner Frau

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1975 bis Januar 1979 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für viele wertvolle Ratschläge, die Förderung dieser Arbeit und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Für die kameradschaftliche Atmosphäre im Arbeitskreis und für die vielen anregenden Diskussionen danke ich meinen Kollegen.

Fräulein Margreth Zankl danke ich für ihre zuverlässige und geschickte Mitarbeit.

Ferner möchte ich Herrn Klaus Anton, Herrn Erwin Bacher und Herrn Thomas Hübner für die experimentelle Mitarbeit im Rahmen ihres Forschungspraktikums danken.

Mein Dank gilt auch den Damen und Herren der physikalischen, mikroanalytischen und massenspektroskopischen Labors für die rasche und zuverlässige Anfertigung von Analysen und Spektren.

Das rasche Zusammenschreiben dieser Arbeit wurde erst möglich durch die Mithilfe von Fräulein Lydia Steinmayer, der ich die Anfertigung der Formelbilder verdanke; Fräulein Zankl und meiner Frau danke ich für die maschinenschriftliche Abfassung des Skriptums und Herrn Dipl. Chemiker Eckard Kujath für sorgfältiges Korrekturlesen.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A)	Einleitung und Aufgabenstellung	1
B)	Allgemeiner Teil	7
I.	Untersuchungen zu [2.3]-sigmatropen Umlagerungen	7
	Allgemeines	7
1.	[2.3]-sigmatrope Umlagerung von Ammonium-Yliden	8
1.1.	Allgemeines	8
1.2.	(2-Alkoxycarbonyl-allyl)-pyrrolidinium-cyan-methylide	9
1.3.	(2-Benzoyl-allyl)-pyrrolidinium-methylide	13
1.4.	(2-Acyl-3-phenyl-allyl)-trialkyl-ammonium-ylide	18
1.4.1.	Herstellung der Salze 35	18
1.4.2.	Umsetzungen von 35 mit Basen	20
1.4.2.1.	Reaktionen mit tertiären Aminen	21
1.4.2.2.	Reaktion von 35 mit Natriumhydrid	23
1.5.	Umsetzungen mit Diethylaminobutyronitril (41)	25
1.6.	Reaktionen eines (3-Benzoyl-allyl)-pyrrolidinium-methylids	31
2.	[2.3]-sigmatrope Umlagerung von Allylamin-imiden	35
2.1.	Allgemeines	35
2.2.	2-(2-Methoxycarbonyl-allyl)-2,2-dimethyl-amin-imide	35
2.3.	Aldolkondensationen von 2-Allyl-2,2-dimethyl-amin-imiden	37
2.3.1.	Umsetzung der α-Brommethyl-vinylketone 32 und 33 mit 1,1-Dimethylhydrazin	37
2.3.2.	Umsetzung eines ß-Brommethyl-ketons mit 1,1-Dimethylhydrazin	39
2.4.	Umsetzungen von 24a mit Hydrazinen	40
2.4.1.	Reaktionen mit 1,1-Dimethylhydrazin	40
2.4.2.	Reaktionen von 24a mit Methylhydrazin	43
3.	[2.3]-sigmatrope Umlagerung von Sulfonium-Yliden	45
3.1.	Allgemeines	45
3.2.	2-Akzeptor-substituierte Allyl-methyl-sulfonium-methoxycarbonyl-methylide	45
3.2.1.	Erzeugung der Ylide aus Sulfoniumsalzen	45

		Seite
3.2.2.	Synthese und [2.3]-Umlagerung eines S-Ylids durch Carbenaddition an ein Allyl-ethylsulfid	51
3.3.	Allyl-methyl-sulfonium-methylide	52
4.	Untersuchungen an Allyl-alkyl-sulfonen	57
4.1.	Allgemeines	57
4.2.	(2-Keto-allyl)-sulfone	58
4.3.	Umsetzungen mit 2-Allylsulfonyl-essigsäuremethylester (115)	62
II.	Untersuchungen zu Hetero-Cope-Umlagerungen	65
	Allgemeines	65
5.	[3.3]-sigmatrope Umlagerungen von 3-Aza-1,5-hexadienen	66
5.1.	Allgemeines	66
5.2.	1-(2-Akzeptor-allyl)-2-dimethylamino-2-pyrroline	68
5.3.	2-(2-Akzeptor-allyl-ethyl)-amino-2-pyrroline	73
5.3.1.	Synthese der Salze 137 und Umsetzung mit Basen	73
5.3.2.	Reaktion von 2-Ethylimino-1-methyl-pyrrolidin (136) mit den α-Brommethyl-vinylketonen 32 und 33	76
5.4.	[3,3]-sigmatrope Umlagerung von 2-donor-substituierten 1-Allyl-4,5,6,7-tetrahydro-2-azepinen	78
5.4.1.	2-Dimethylamino-4,5,6,7-tetrahydro-azepine	78
5.4.2.	2-Methoxy-4,5,6,7-tetrahydro-azepine	81
5.4.3.	2-Methylthio-4,5,6,7-tetrahydro-azepine	82
5.4.4.	Vergleich der relativen Umlagerungsgeschwindigkeiten von 148, 153a und 157	86
6.	1-Aza-3-Thia-Cope-Umlagerungen von S-Allyl-thioimidaten	88
7.	3-Thia-Cope-Umlagerungen von S-Allyl-ketendithioacetalen	92
7.1.	Allgemeines	92

		Seite
7.2.	Reaktionen von Dithioestern mit α,ß-ungesättigten α-Halogenmethyl-carbonylverbindungen	92
7.2.1.	Umsetzung von Dithioestern mit α-Brommethyl-acrylsäureethylester (15b)	92
7.2.2.	Umsetzung der Dithioester 174 mit α-Chlormethylacrylophenon (24a).	94
7.2.3.	Reaktion von 32 und 33 mit 174b	98
7.2.4.	Cyclisierung von 177b, 178a und 186b	1oo
8.	2-Aza-Cope-Umlagerungen	1o2
8.1.	Allgemeines	1o2
8.2.	Eigene Untersuchungen	1o3
C)	Experimenteller Teil	1o7
D)	Zusammenfassung	154
E)	Literaturübersicht	156

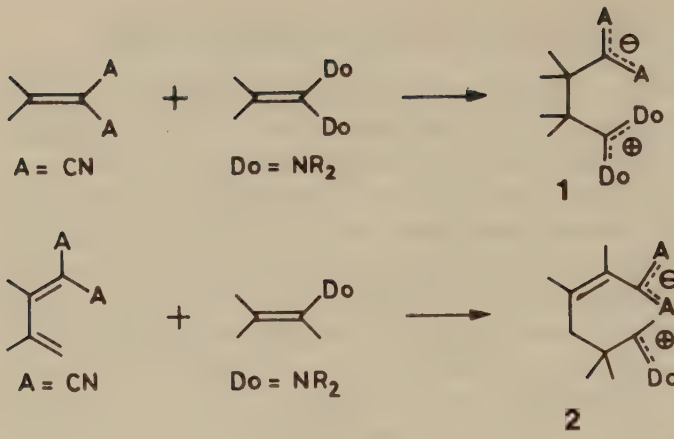
A) Einleitung und Aufgabenstellung

Substituenteneffekte bei pericyclischen Reaktionen

Reaktionen mit cyclischen Übergangszuständen bezeichnet man allgemein als pericyclische Reaktionen[1]. Der Übergangszustand kann je nach Zahl der beteiligten Elektronen "aromatisch", "nichtaromatisch" oder "antiaromatisch" sein[2]. Zu den pericyclischen Reaktionen zählen Cycloadditionen und Cycloreversionen, elektrocyclische Reaktionen und sigmatrope Verschiebungen. Durch das Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie haben synchrone Mehrzentrenprozesse eine umfassende Deutung gefunden[3-5]. In der Interpretation von Woodward und Hoffmann werden Substituenteneffekte bei pericyclischen Reaktionen nicht berücksichtigt. Es ist aber offensichtlich, daß Substituenten Geschwindigkeiten und z.T. auch Selektivitäten entscheidend beeinflussen. Substituenteneffekte können sich sowohl bei "symmetrieerlaubten" als auch bei "symmetrieverbotenen" Prozessen so stark auswirken, daß es zur Ausbildung dipolarer Zwischenstufen kommt[6]. In derartigen zwitterionischen Zwischenprodukten können dann unter dem Einfluß der Substituenten verschiedene Reaktionswege beschritten werden. Einige Beispiele sollen die Bedeutung polarer Substituenteneffekte im Hinblick auf Zwischenstufen und Selektivitäten zeigen.

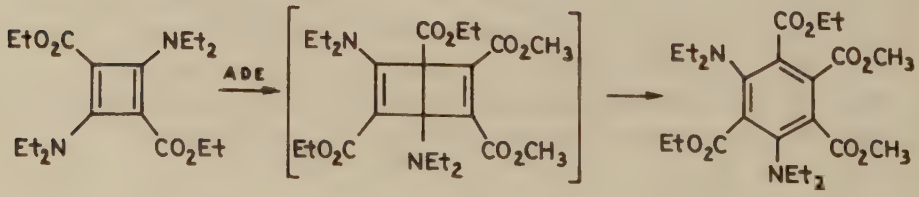
a) Cycloadditionen

Der klassische Fall des Auftretens dipolarer Zwischenstufen sind die (2+2)-Cycloadditionen polarer Olefine[7]. Dabei können die stabilen, kristallinen 1,4-Dipole 1 isoliert werden[8]. Aber auch bei symmetrieerlaubten Diels-Alder-Reaktionen war es möglich, in einzelnen Fällen 1,6-Dipole 2 nachzuweisen[6,9].



b) Elektrocyclische Reaktionen[3]

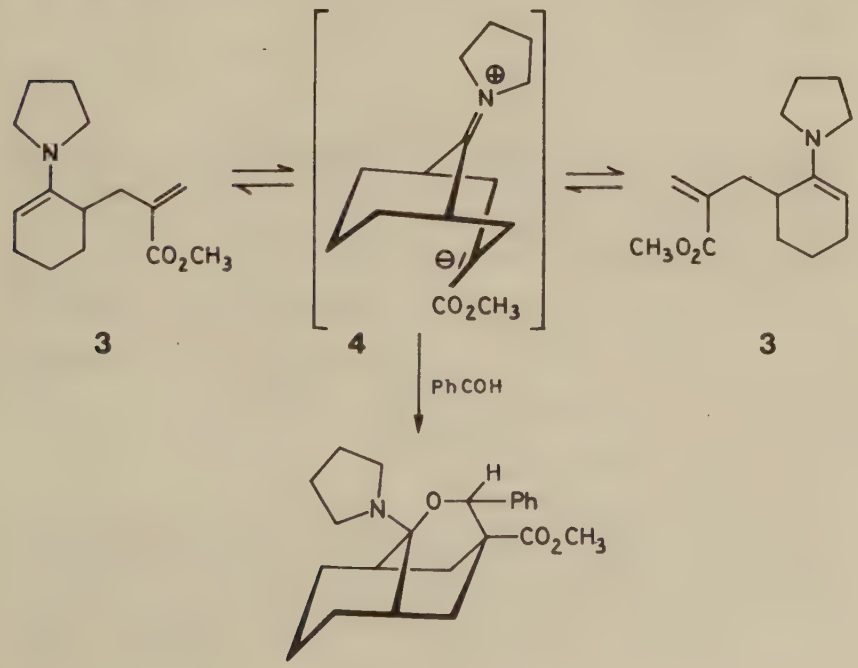
Die überraschende thermische Stabilität von Dewarbenzolen - sie isomerisieren normalerweise erst bei ca. 100°C[10] - wird dadurch erklärt, daß diese Isomerisierung aus sterischen Gründen disrotatorisch verlaufen muß, in diesem Sinne aber symmetrieverboten ist. Sind jedoch an C-1 und C-4 polare Substituenten vorhanden, so tritt die Valenzisomerisierung schon bei tieferen Temperaturen ein[11]. Bei der folgenden Umsetzung, die sicherlich über ein Dewarbenzol verläuft, kann dieses selbst bei -46°C ^{1}H-NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden[12]:



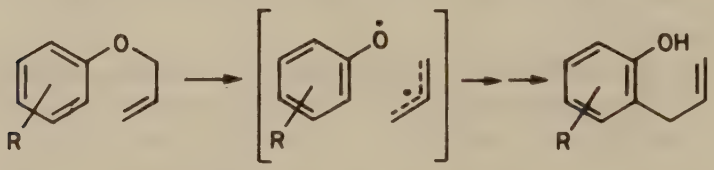
c) Sigmatrope Reaktionen

Die bekanntesten und am besten untersuchten Reaktionen dieses Typs sind die Cope-[13-15], die Claisen-[16-19] und die Sommelet-Hauser-Umlagerung[20,21]. Nach der Terminologie von Woodward und Hoffmann handelt es sich dabei um sigmatrope Reaktionen[16] der Ordnung [3.3] (Cope und Claisen) bzw. [2.3] (Sommelet-Hauser). Gemeinsam ist allen die Zahl von sechs Elektronen im Übergangszustand.

Die Cope-Umlagerung des 1,1-Dideutero-1,5-hexadiens in das 3,3-Dideutero-Isomere hat eine Aktivierungsenergie von 33.5 ± 0.5 kcal/Mol[22]. Gompper und Ulrich[23] konnten durch geeignete Substituenten an C-2 und C-5 die Aktivierungsenergie drastisch absenken und dipolare Zwischenstufen nachweisen: Die Umlagerung des Hexadiens 3 findet schon bei Raumtemperatur statt (nachgewiesen an der teilweise deuterierten Verbindung). Außerdem kann mit Benzaldehyd die dipolare Zwischenstufe 4 abgefangen werden.

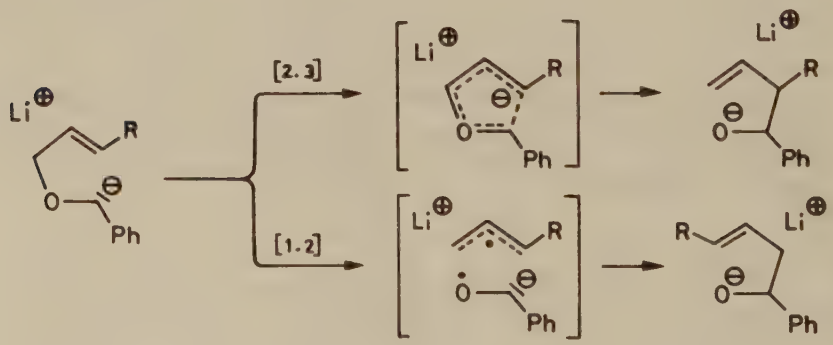


Ebenso ließen sich 1,4-Dipole bei der Thia-Cope-Umlagerung von S-Allyl-keten-S,N-acetalen durch Protonierung abfangen[24]. Eine weitere mechanistische Möglichkeit schlugen White und Slater für die Claisen-Umlagerung substituierter Allyl-arylether vor[25]. Nach Auffassung der Autoren lassen sich die gemessenen Substituenteneffekte am besten mit einem Radikalpaar erklären.



Ähnliche radikalische Interaktionskomplexe wurden auch für Cope-[26] und aromatische Aza-Claisen-Umlagerungen diskutiert[27].

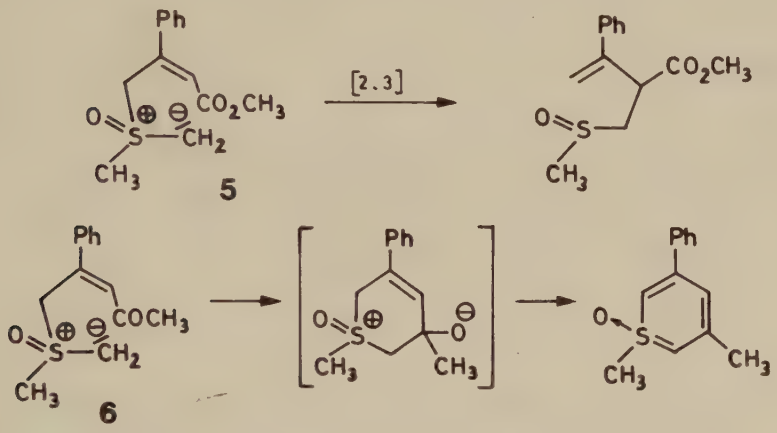
Beispiele dafür, daß auch "verbotene" Prozesse leicht ablaufen, bieten anionische 1,2-Wanderungen, wie z.B. die Wittig-Umlagerung von Ethern[28].



Bei tiefer Temperatur ist die "erlaubte" [2.3]-Umlagerung begünstigt. In mehreren Arbeiten[29-31] wird jedoch darauf hingewiesen, daß vor allem bei höherer Temperatur die [1.2]-Umlagerung überwiegt. Es ist erwiesen, daß sie (wie ähnliche anioni-

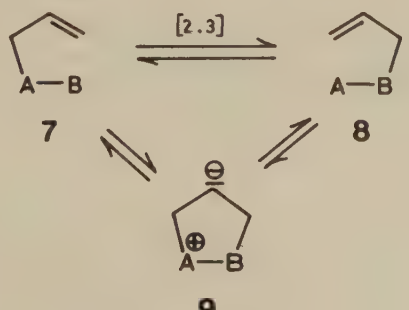
sche [1.2]-Wanderungen[32]), den zweistufigen Weg über ein Radikalpaar nimmt.

Der Einfluß von Substituenten auf den Verlauf von [2.3]-sigmatropen Reaktionen soll durch folgenden Vergleich demonstriert werden. Während das Sulfonium-Ylid 5 eine [2.3]-Umlagerung eingeht[33], entsteht aus 6 in einer Aldoladdition mit nachfolgender formaler Wasserabspaltung ein Thiabenzolderivat[34].



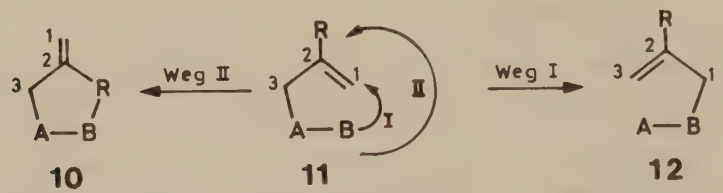
Wenn, wie für [3.3]-Umlagerungen gezeigt, sigmatrope Reaktionen nicht nur synchron oder über Radikalpaare ablaufen, sondern auch dipolare Zwischenstufen auftreten können, dann sollte man ähnliche Verhältnisse auch bei [2.3]-sigmatropen Umlagerungen erwarten dürfen.

Schema 1



Wie in Schema 1 gezeigt, sollte neben der konzertierten - z.B. auch eine zweistufige Reaktion möglich sein, bei der eine dipolare Zwischenstufe auftritt. Setzt man statt der unsubstituierten Ausgangsprodukte 7 oder entsprechenden "neutral" substituierten Derivate die substituierten Verbindungen des Typs 11 ein (Schema 2), dann könnte man bei geeigneten Resten R erwarten, daß B nicht nur an C-1, sondern auch am Rest R angreift. Man erhielte dann entweder die Umlagerungsprodukte 12 (Weg I) oder die Cyclisierungsprodukte 10 (Weg II).

Schema 2



10 11 12

[2.3]-sigmatrope Umlagerungen von Systemen mit Akzeptorresten am C-2 sind bisher kaum beschrieben. Das einzige Beispiel ist ein Allyl-methyl-sulfonium-methylid, bei dem R eine Carboxylatgruppe ist; jedoch wurden bei diesem System keine Besonderheiten beobachtet[35].

Aufgabe dieser Arbeit war es, den Einfluß von Akzeptorresten R auf [2.3]-sigmatrope Umlagerungen von Verbindungen des Typs 11 (Schema 2) zu untersuchen. Es sollte versucht werden, dipolare Zwischenstufen bei solchen Reaktionen abzufangen.
Bei [3.3]-sigmatropen Reaktionen sollte nach weiteren Beispielen für das Auftreten dipolarer Zwischenstufen gesucht werden; vor allem sollten Aza-Cope-Umlagerungen unter diesem Aspekt betrachtet werden.

B) Allgemeiner Teil

I. Untersuchungen zu [2.3]-sigmatropen Umlagerungen

Allgemeines

Seit den ersten Arbeiten von Sommelet[36] und Hauser[20] haben [2.3]-sigmatrope Umlagerungen zunehmendes Interesse gefunden. Das allgemeine Schema 3 und Tabelle 1 zeigen die Variationsbreite dieses Reaktionstyps; eine Vielzahl von Publikationen dokumentiert die präparativen Möglichkeiten.

Schema 3

Tabelle 1

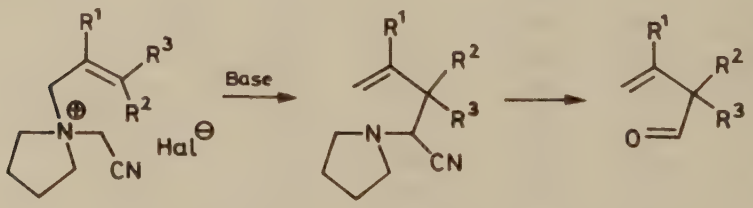
A	B	C	D	E	Lit.
CR_2	CR	CR_2	SR	CR_2	35, 37
CR_2	CR	O	SR	CR_2	38
CR_2	CR	CR_2	SR	NR	39, 40
CR_2	CR	CR_2	S	CR_2	41
CR_2	CR	CR_2	S	O	42
CR_2	CR	CR_2	S	S	43
CR_2	CR	CR_2	S	CR	44
CR_2	CR	CR_2	NR_2	CR_2	20, 45, 46
CR_2	CR	CR_2	NR_2	NR	47
CR_2	CR	CR_2	NR_2	O	48a,b
CR_2	CR	CR_2	NR	CR_2	49
CR_2	CR	CR_2	O	CR_2	28, 29, 50
CR_2	CR	CR_2	O	CR	51
CR_2	CR	CR_2	O	PR_2	52
CR_2	CR	CR_2	O	SOR	53
CR_2	CR	CR_2	CR_2	CR_2	54

Ist E (in Schema 3) eine substituierte Methylengruppe, so stellt das umlagerungsfähige System ein Ylid, ein Carbanion oder ein Carben[44,51] dar. Die hohe Reaktivität der entsprechenden Verbindungen kommt in vielen Fällen in der sehr niedrigen Temperatur zum Ausdruck, bei der die [2.3]-sigmatrope Reaktion abläuft. Wie Hauser[20] 1951 erstmals beobachtet hat, setzt sich beispielsweise Benzyl-trimethyl-ammoniumbromid bei -33°C innerhalb weniger Minuten zu Dimethyl-2-methyl-benzylamin um: Bemerkenswert leicht, bei -65°C, verläuft auch die von Gassmann[55a,b] beschriebene Reaktion von Azasulfoniumsalzen mit Basen zu o-Thioalkylanilinen.
Auch ohne Beteiligung von Heteroatomen wurden [2.3]-Umlagerungen beobachtet. 9-(3-Methyl-2-butenyl)-9-fluorenyl -methyllithium z.B. lagert sich bei -20°C vorwiegend in 9-(2,2-Dimethyl-3-butenyl)-9-fluorenyl-lithium um[56].

1. [2.3]-sigmatrope Umlagerung von Ammonium-Yliden.

1.1. Allgemeines

Mander und Turner[57] beschrieben die Umlagerung von N-Allyl-cyano-methyl-pyrrolidiniumsalzen mit Kalium-tert-butylat in α,δ-ungesättigte 2-Pyrrolidinonitrile, die nach saurer Hydrolyse β,γ-ungesättigte Aldehyde lieferten:

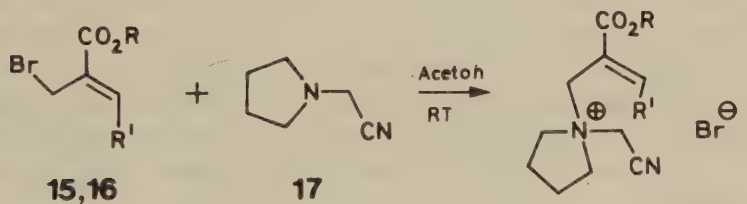


Jemison und Ollis[58] konnten zeigen, daß die Ylide 13 ausschließlich zu den 1-Benzoylaminen 14 reagieren (keine [1.2]-Umlagerung). Sie erhielten Gemische aus diastereomeren Racematen.

13 14

1.2. (2-Alkoxycarbonyl-allyl)-pyrrolidinium-cyan-methylide

Bei allen bisher beschriebenen [2.3]-sigmatropen Umlagerungen von Allyl-N-Yliden sind die Reste an der Allylgruppe R=H, Alkyl oder Aryl.
Akzeptorreste in 2-Position des Allylteiles sollten wegen der besseren Akzeptoreigenschaften der C=C-Bindung die [2.3]-sigmatrope Umlagerung noch mehr erleichtern und vor allem Zwischenstufen des Typs 9 stabilisieren (siehe Schema 1, S.5).
Zur Synthese geeigneter Ausgangsverbindungen wurden die α-Brommethyl-acrylsäureester 15[59] und α-Brommethylzimtsäure-methylester (16)[60] eingesetzt. Die Alkylierung von 17 mit 15 und 16 liefert die Ammoniumsalze 18 in guten Ausbeuten (spektroskopische Daten siehe Tabelle 2).



15,16 17 18

a: R' = H, R = CH_3
b: R' = H, R = Et
c: R' = Ph, R = CH_3

Tabelle 2 Spektroskopische Daten der Salze 18

18	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ	
a	2252 1718	2.21-2.70 (m, 4H) 3.96 (s, 3H) 4.00-4.43 (m, 4H) 4.90 (s, 2H) 5.53 (s, 2H) 7.10 (s, 1H) 7.15 (s, 1H)	Allyl-CH_2
b	—	1.30 (t, 3H) 2.45-2.60 (m, 4H) 3.85-4.50 (m, 6H) 4.87 (s, 2H) 5.47 (s, 2H) 7.03 (s, 1H) 7.08 (s, 1H)	Allyl-CH_2
c	1713 1260	1.60-2.40 (m, 4H) 3.65-4.00 (m, 4H) 4.00 (s, 3H) 5.06 (s, 2H) 5.47 (s, 2H) 7.61 (s, 5H) 8.56 (s, 1H)	Allyl-CH_2

Behandelt man Lösungen der Salze 18 in Methylenchlorid mit Natriumhydrid oder Ethyldiisopropylamin ("Hünigbase") bei Raumtemperatur, so erhält man die Nitrile 21 in praktisch quantitativer Ausbeute. Die Deprotonierung mit Natriumhydrid ist bei der Herstellung von 21 vorzuziehen, da Spuren von Hünigbasehydrobromid anscheinend die Zersetzung von 21 katalysieren und bei der Destillation zu großen Ausbeuteverlusten führen.

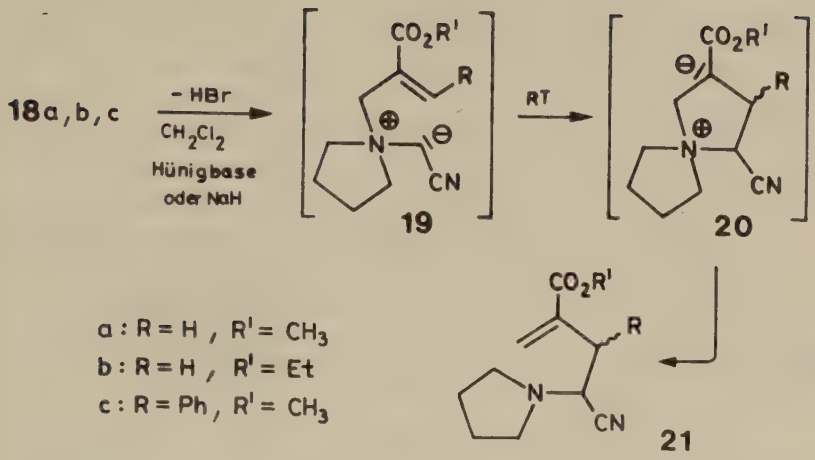


Tabelle 3 Spektroskopische Daten der Nitrile 21

21	IR (Film) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ	J (Hz)	
a	2215 1715 1205	1.60-2.05 (m, 4H) 2.42-2.94 (m, 6H) 3.76 (s, 3H) 4.16 (t, 1H) 5.84 (s, 1H) 6.35 (s, 1H)	8.0	$\underline{CH}CH_2$
b	2218 1710 1203	1.30 (t, 3H) 1.64-2.03 (m, 4H) 2.47-2.87 (m, 6H) 4.00-4.45 (m, 3H) 5.80 (s, 1H) 6.36 (s, 1H)	7.2	$\underline{CH}CH_2$, $\underline{CH_2}CH_3$
c	2214 1712 1620 1158	1.48-1.96 (m, 4H) 2.45-2.93 (m, 4H) 3.74 (s, 3H) 3.96-4.80 (m, 2H) 5.75;5.93 (2s, 1H) 6.31;6.48 (2s, 1H) 7.33;7.44 (2s, 5H)		$\underline{CH}Ph$; CHCN

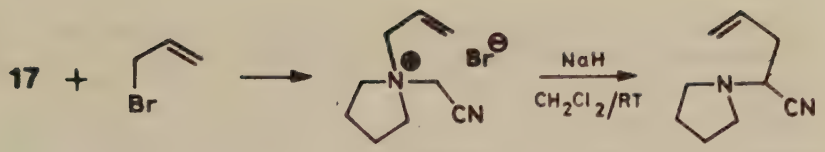
Die Strukturen 21 werden durch die spektralen Daten (siehe Tabelle 3), insbesondere durch die ^{1}H-NMR-Spektren, belegt. Bemerkenswert in den IR-Spektren ist die tiefe Lage der C≡N-Valenzschwingung bei 2215-2218 cm^{-1}, die charakteristisch ist für 2-Amino-Nitrile[61].

21a und b sind farblose Öle, die nach Destillation im Kugelrohr analysenrein erhalten werden. 21c ist ein farbloses Pulver ohne scharfen Schmelzpunkt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum beweist, daß ein 1:1-Gemisch aus zwei diastereomeren Racematen vorliegt. Die Signale der olefinischen Protonen erscheinen im Bereich von 5.75-6.48 δ als vier Singuletts von gleicher Intensität. Eines der Racemate kann aufgrund seiner Schwerlöslichkeit in Ether rein erhalten werden. Ihm sind die Signale bei 5.75 δ und 6.31 δ zuzuordnen.

Die Tatsache, daß die Deprotonierung von 18c nur 21c als Reaktionsprodukt liefert, beweist, daß nur eine [2.3]-sigmatrope, jedoch keine "symmetrieverbotene" [1.2]-Umlagerung stattgefunden hat. [1.2]-Umlagerungen treten vor allem bei höheren Temperaturen wegen ihrer größeren Aktivierungsentropie in Konkurrenz zur [2.3]-Umlagerung. Die ausschließliche Bildung von (1,2-Diphenyl)-ethyl-dimethylamin bei der Deprotonierung von Dibenzyl-dimethylammoniumchlorid mit Natriumamid bei 150°C verdeutlicht dies[62].

Untersuchungen an N-Allyl-Ammoniumyliden, bei denen die Übergangszustände der [2.3]-Umlagerung bicyclische Strukturen besitzen, erbrachten den Befund, daß Ringspannungseffekte ebenfalls zu einer totalen Unterdrückung der [2.3]-Umlagerung führen können. Das System weicht aus, indem es unter denselben Bedingungen eine [1.2]-Verschiebung eingeht[46].

Um eine Information über den Einfluß der Estergruppe in 18a auf die Umlagerungsgeschwindigkeit zu erhalten, wurde aus Allyl-bromid und 17 das Salz 22 hergestellt. Seine Umsetzung mit Natriumhydrid in Methylenchlorid liefert 23 in 75 % Ausbeute. In Tabelle 4 sind die spektroskopischen Daten von 22 und 23 zusammengefaßt.



22 23

Tabelle 4 Spektroskopische Daten von 22 und 23

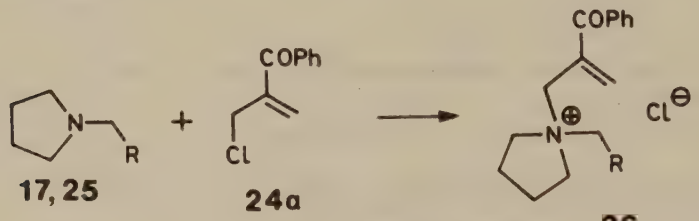
Verb.	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		J (Hz)	
22	2250	2.07-2.70	(m, 4H)		
		3.63-4.25	(m, 4H)		
		4.52	(d, 2H)	5.2	
		5.47	(s, 2H)		
		5.63-6.40	(m, 3H)		
23	—	1.63-2.00	(m, 4H)		
		2.38-2.85	(m, 6H)		
		3.85	(t, 1H)	7.8	CHCN
		5.02-6.30	(m, 3H)		

Aus den Daten der Umsetzungen von 18a oder 22 mit Natriumhydrid sind keine eindeutigen Aussagen über den Einfluß der Estergruppe auf die Geschwindigkeiten der [2.3]-sigmatropen Umlagerungen erhältlich, da diese Reaktionen heterogen verlaufen. Aus diesem Grunde wurden die Umlagerungen von 18a und 22 in homogener Phase und zwar in Dimethylsulfoxid mit Kalium-tert-butylat verfolgt. Dabei zeigt sich, daß 18a innerhalb von zehn Minuten in 21a umlagert, 22 in ca. 20 Minuten in 23. Der Einfluß der Estergruppe auf die Geschwindigkeit der [2.3]-sigmatropen Umlagerung ist also gering.

1.3. (2-Benzoyl-allyl)-pyrrolidinium-methylide

Der Ersatz der Estergruppe in 18a durch eine Benzoylgruppe scheint auf den ersten Blick nichts wesentlich Neues zu bringen. Allenfalls könnte man vermuten, daß eine 1.3-dipolare Zwischenstufe des Typs 9 (siehe Seite 5) besser stabilisiert

würde. α,ß-Ungesättigte Ketone können jedoch im Gegensatz zu α,ß-ungesättigten Estern mit Yliden sowohl eine 1.2- als auch eine 1.4-Addition eingehen[35].
Durch Umsetzung von α-Chlormethylacrylophenon (24a)[23a] mit den Aminen 17 und 2-Pyrrolidinessigsäuremethylester (25) erhält man die Salze 26 in guten Ausbeuten.



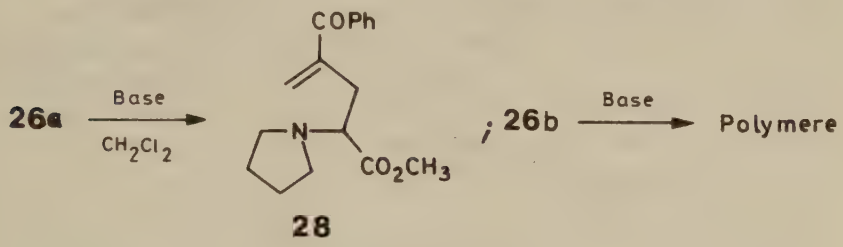
a: R = CO_2CH_3
b: R = CN

Anders als 26a (farblos, kristallin) ist 26b ein Öl, das auch nach dem Austausch des Chlorids gegen Perchlorat nicht kristallisiert. Die Struktur ist durch die spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 5) gesichert. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 26b verschieben sich die Signale der vinylischen Protonen im Vergleich zu 24a von 5.68 und 6.1 δ nach 6.61 und 7.36 δ.

Tabelle 5 Spektroskopische Daten der Salze 26

26	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		
a	1762 1662	2.15-2.61 3.77 3.96-4.37 4.87 6.42 7.10 7.40-7.98	(m, 4H) (s, 3H) (m, 4H) (s, 4H) (s, 1H) (s, 1H) (m, 5H)	Allyl; CH_2-CO_2CH_3
b	(Film) 2253 1650	2.90-3.30 3.95-4.25 5.02 5.82 6.61 7.36 7.40-8.00	(m, 4H) (m, 4H) (s, 2H) (s, 2H) (s, 1H) (s, 1H) (m, 5H)	Allyl CH_2-CN

26a reagiert recht langsam mit Natriumhydrid. Erst nach dreitägigem Erhitzen in trockenem Methylenchlorid ist die Umsetzung beendet, und man isoliert das Umlagerungsprodukt 28 als blaßgelbes Öl (Kugelrohrdestillation) (spektroskopische Daten siehe Tabelle 6).
Bei der Umsetzung von 26b mit Natriumhydrid färbt sich die Reaktionslösung schon bei Zimmertemperatur immer stärker rot. Die Aufarbeitung liefert nur polymere Produkte. Ein analoges Ergebnis erhält man bei der Behandlung von 26a und b mit "Hünigbase" in Methylenchlorid (10 Stunden).



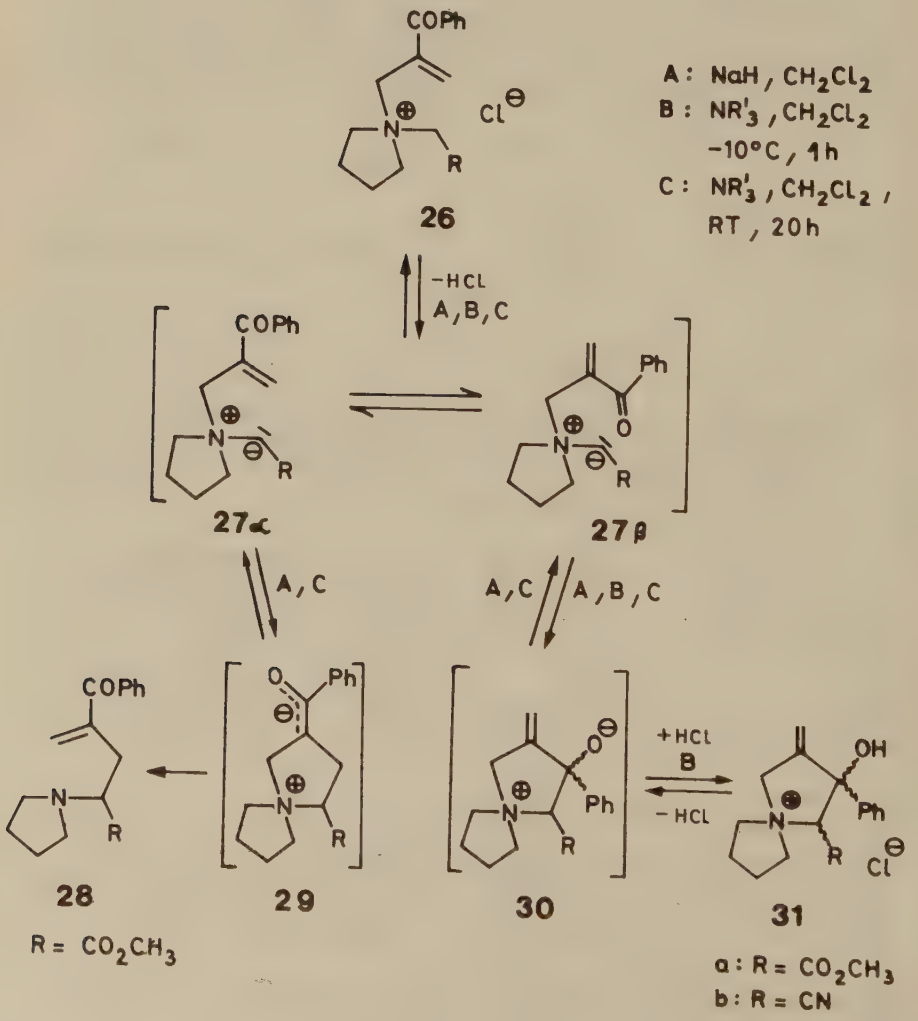
28

Tabelle 6 Spektroskopische Daten von 28

IR (Film) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		
1730 1658	1.53-1.90 2.50-2.85 3.00-3.60 3.74 5.60 5.88 7.40-8.00	(m, 4H) (m, 4H) (m, 3H) (s, 3H) (s, 1H) (s, 1H) (m, 5H)	Pyrrolidino $\underline{\underline{CH_2}}$-CH

Die Einwirkung von Hünigbase auf 26 brachte unter veränderten Reaktionsbedingungen ein überraschendes Ergebnis, das wesentlich zur Klärung des Mechanismus der [2.3]-sigmatropen Umlagerung von 2-akzeptorsubstituierten Allyl-dialkyl-ammoniummethyliden beitrug.
Behandelt man die Salze 26 in wenig trockenem Methylenchlorid bei -20 bis -10°C mit Hünigbase, so tritt dem Anschein nach

keine Umsetzung ein. Der nach einer Stunde isolierte Feststoff hat dieselbe Elementaranalyse wie das Ausgangsprodukt 26. Die Ausbeuten liegen bei 62-70 % (Reaktionsbedingungen B). Als Nebenprodukt entsteht bei 26a stets das Umlagerungsprodukt 28 (30-35 %).

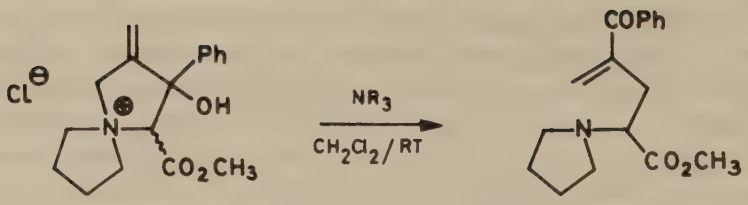


Die ^{1}H-NMR-Spektren der bei tiefer Temperatur erhaltenen Produkte zeigen jedoch Signale olefinischer Protonen, die im Vergleich zu denen von 26 nach höherem Feld verschoben sind. Die Aufspaltung der aromatischen Protonensignale in zwei deutlich von einander getrennte Multipletts mit dem Intensitätsverhältnis 2:3, wie sie bei Aromaten mit starken Akzeptorsubstituenten auftritt (auch in 26), ist nicht mehr vorhanden. Die breiten Singuletts bei 6.73 δ (31a) und 6.23 δ (31b) können durch H/D-Austausch mit deuteriertem Wasser/Deuterochloroform als Signale von OH-Protonen identifiziert werden. Die IR-Spektren zeigen OH-Banden bei 3400 cm^{-1}. Aufgrund der spektroskopischen Daten (vgl. Tabelle 7) und des chemischen Verhaltens, vor allem von 31a, muß diesen Verbindungen die Struktur von Pyrrolidiniumsalzen (31) zugeschrieben werden.

Die Entstehung von 31 aus 26 dürfte so zu erklären sein, daß in den Yliden 27 das Carbanionzentrum an der Carbonylgruppe im Sinne einer Aldoladdition angreift und die Alkoholate 30 dann zu 31 protoniert werden.

Das Auftreten von 28 als Nebenprodukt, unter anderen Bedingungen sogar als Hauptprodukt (Bedingungen A,C), kann zwanglos damit erklärt werden, daß die Bildung von 31 in Gegenwart von Base bzw. unter aprotischen Bedingungen wie alle Aldoladditionen reversibel ist[63]. 27ß steht außerdem im Gleichgewicht mit 27α, das in einer ebenfalls reversiblen Michaeladdition[64] zum 1.3-Dipol 29 reagiert, der dann den Ring zu 28 öffnet. Offenbar ist die Bildung von 28 aus 29 irreversibel; zumindest gibt es keine Anzeichen dafür, daß aus 28 das Salz 31a entsteht. Gestützt wird dieser Reaktionsmechanismus durch die folgende Umsetzung.

Behandelt man eine Lösung von 31a in Methylenchlorid bei Raumtemperatur zehn Stunden lang mit Hünigbase, so resultiert quantitativ 28; mit 31b bilden sich nur Zersetzungsprodukte.



31a 28

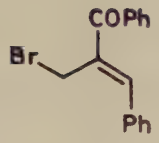
Tabelle 7 Spektroskopische Daten der Salze 31

31	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ	
a	3420 1742	2.08-2.40 (m, 4H) 3.73 (s, 3H) 3.75-4.14 (m, 4H) 4.60-4.80 (m, 2H) 5.32 (s, 1H) 5.40 (s, 1H) 5.60 (s, 1H) 6.73 (s, 1H) 7.28-7.84 (m, 5H)	 $\underline{CH}CO_2CH_3$ $\underline{OH}$
b	3410 3150 2220 2203	($CDCl_3$/DMSO-D_6) 2.00-2.40 (m, 4H) 3.60-4.60 (m, 4H) 5.00 (s, 2H) 5.28 (s, 1H) 5.30 (s, 1H) 5.60 (s, 1H) 6.23 (s, 1H) 7.35-8.00 (m, 6H)	 CH_2 CHCN OH

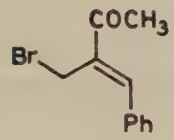
1.4. (2-Acyl-3-phenyl-allyl)-trialkyl-ammonium-ylide

1.4.1. Herstellung der Salze 35

Andere Reaktionsverläufe als bisher beschrieben treten auf, wenn man α-(Brommethyl)-chalcon 32[65] und α-(Brommethyl)-benzalaceton 33[66] einsetzt.

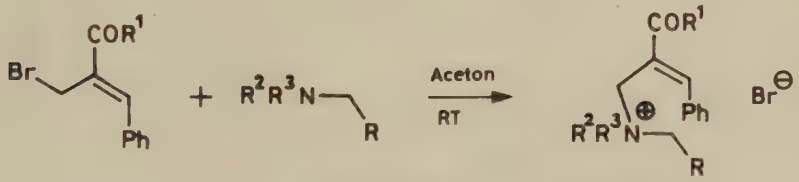


32



33

Von Eagen und Cromwell[65] ist die Umsetzung von 32 mit primären und sekundären Aminen beschrieben. Mit Morpholin wurde 2-(ß-Morpholinoaminobenzyl)-acrylophenon formal im Sinne einer S_N2'-Reaktion erhalten, das sich bei 25°C in 24 Stunden zu α-(Morpholinomethyl)-chalcon isomerisierte.
Auch bei den Umsetzungen von 32 oder 33 mit 17, 25 und 2-Dimethylaminoessigsäure-methylester (34) ist demnach mit S_N2'-Reaktionen zu rechnen.
Vereinigt man Lösungen von 32 oder 33 mit 17, 25 oder 34 bei -20°C und läßt die klare Reaktionsmischung dann bei Raumtemperatur stehen, so scheiden sich im Verlauf von zwei bis drei Tagen die farblosen, kristallinen Ammoniumsalze 35 ab. Das Produkt einer Michaeladdition konnte ^{1}H-NMR-spektroskopisch in keinem Fall beobachtet werden. In Tabelle 8 sind die spektroskopischen Daten angeführt, welche die Struktur der Salze 35 belegen.



32,33 17,25,34 35

In den ^{1}H-NMR-Spektren von 35 erscheint das Signal des vinylischen Protons bei sehr tiefem Feld zwischen 8.0 δ und 8.50 δ als Singulett. Im IR-Spektrum von 35d, e findet man keine Cyanbande.

Tabelle 8 Spektroskopische Daten der Salze 35

35	R	R^1	R^2	R^3	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ
a	CO_2CH_3	Ph	CH_3	CH_3	1755 1648	3.47 (s, 6H) 3.60 (s, 3H) 5.11 (s, 2H) 5.20 (s, 2H) 7.30-7.80 (m, 8H) 7.82-8.20 (m, 2H) 8.00 (s, 1H)
b	CO_2CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	1752 1659	2.76 (s, 3H) 3.25 (s, 6H) 3.55 (s, 3H) 4.83 (s, 4H) 7.35-7.80 (m, 5H) 8.30 (s, 1H)
c	CO_2CH_3	Ph	$(CH_2)_4$		1755 1649 1444 1251 1212	1.50-2.47 (m, 4H) 3.46 (s, 3H) 3.65-4.50 (m, 4H) 4.82 (s, 2H) 4.97 (s, 2H) 7.27-7.76 (m, 8H) 7.85-8.21 (m, 3H)
d	CN	Ph	$(CH_2)_4$		2255 1644	1.80-2.50 (m, 4H) 3.50-4.20 (m, 4H) 5.03 (s, 3H) 5.40 (s, 2H) 7.45-7.80 (m, 8H) 7.85-8.05 (m, 2H) 8.10 (s, 1H)
e	CN	CH_3	$(CH_2)_4$		1663 1628	1.70-2.20 (m, 4H) 2.60 (s, 3H) 3.30-3.70 (m, 4H) 4.67 (s, 4H) 7.55 (s, 5H) 8.50 (s, 1H)

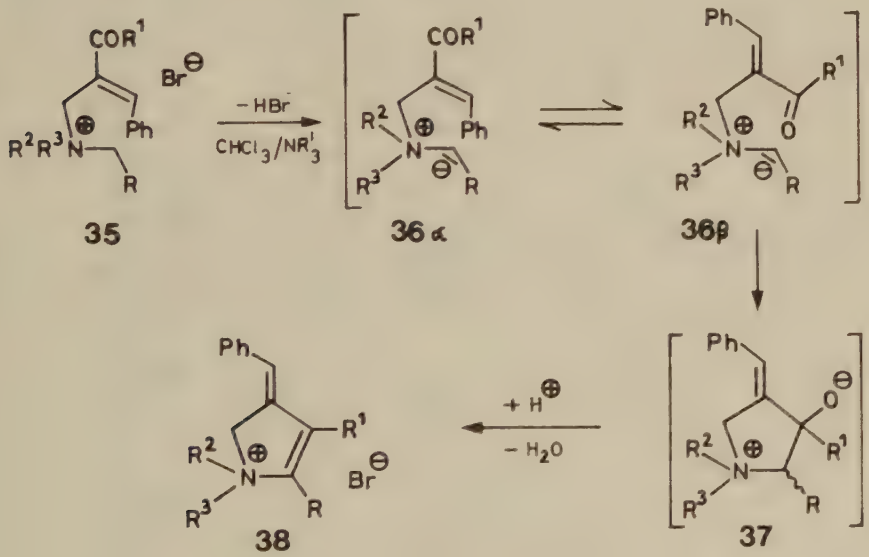
1.4.2. Umsetzungen von 35 mit Basen

Aufgrund der Ergebnisse in Abschnitt 1.3. kann man erwarten, daß auch aus 35 erzeugte Ylide zwei Reaktionsmöglichkeiten besitzen, nämlich den Angriff des Ylid-C-Atoms an der Carbonylgruppe (Aldoladdition) und die [2.3]-sigmatrope Umlagerung mit einer Michael-Addition als Primärschritt. Die zweite Möglich-

keit sollte durch den Phenylrest erschwert sein.
Daß N-Ylide tatsächlich beide Reaktionen eingehen können, wird durch folgende Beispiele belegt: Phenacyl-pyridinium-methylid reagiert mit Benzalacetophenon im Sinne einer Michaeladdition[67]. Andererseits sind aber auch Aldolreaktionen von N-Yliden bekannt, wie z.B. bei der Reaktion von Pyridinium-cyanmethylid mit p-Nitro-benzaldehyd[68].

1.4.2.1. Reaktion mit tertiären Aminen

Versetzt man Lösungen von 35 in Chloroform mit Triethylamin oder Hünigbase, so färbt sich die Reaktionsmischung schnell gelb. Langsam scheiden sich (z.T. erst nach Zugabe von Essigester oder Ether) die farblosen Pyrroliniumsalze 38 ab (spektroskopische Daten siehe Tabelle 9).



Mechanistisch ist die Bildung von 38 so zu verstehen, daß aus 35 die Ylide 36 entstehen, die durch intramolekulare Aldoladdition in 37 übergehen. Wasserabspaltung aus 37 in Gegenwart von Amin-Hydrobromid macht die Reaktion, die bei der Umsetzung von 26 in Gegenwart von Base reversibel war (siehe Schema S. 16), irreversibel und liefert die Salze 38 in ausgezeichneten Ausbeuten.
Die Reaktion verläuft also analog der in Abschnitt 1.3. beschriebenen Umsetzung von 26 mit Hünigbase.

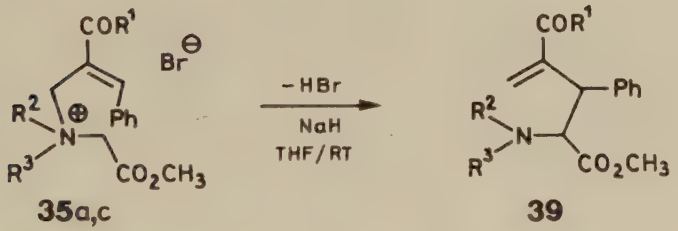
Tabelle 9 Spektroskopische Daten der Pyrroliniumsalze 38

38	R	R^1	R^2	R^3	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR/(δ) ($CDCl_3$/DMSO-D_6)		J (Hz)
a	CO_2CH_3	Ph	CH_3	CH_3	1710 1614 1572	3.66 4.05 5.86 6.64 7.25-7.70	(s, 3H) (s, 6H) (d, 2H) (t, 1H) (m, 5H)	 1.8 1.8
b	CO_2CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	1693 1632 1604	2.52 3.65 4.00 5.23 7.34 7.60	(s, 3H) (s, 6H) (s, 3H) (d, 3H) (t, 1H) (m, 5H)	 1.8 1.8
c	CO_2CH_3	Ph	$(CH_2)_4$		1709 1618 1590	2.27-2.65 3.58 4.00-4.40 5.47 6.55 7.30-7.65	(m, 4H) (s, 3H) (m, 4H) (d, 2H) (t, 1H) (m, 5H)	 2.0 2.0
d	CN	Ph	$(CH_2)_4$		2208 1621	1.90-2.70 3.70-4.70 5.57 6.90 7.45 7.60	(m, 4H) (m, 4H) (d, 2H) (t, 1H) (s, 5H) (s, 5H)	 1.5 1.5
e	CN	CH_3	$(CH_2)_4$		2219 1608	2.43 2.40-2.70 3.45-4.30 5.25 7.17 7.53	(s, 3H) (m, 4H) (m, 4H) (d, 2H) (t, 1H) (m, 5H)	 2.0 2.0

Bewiesen werden die Strukturen 38 durch die Elementaranalysen und die spektroskopischen Daten (Tabelle 9). Charakteristisch in den ^{1}H-NMR-Spektren ist das Signal des vinylischen Protons. Es erscheint als Triplett zwischen 6.64 δ und 7.34 δ bei wesentlich höherem Feld als die entsprechenden Singuletts in den Spektren von 35. Die Kopplungskonstante mit den allylischen Methylenprotonen (J=1.5-2.0 Hz) ist charakteristisch für eine allylische Kopplung mit trans-Geometrie[69]. In den Spektren von 38 sind die Banden der Carbonyl- bzw. Cyan-gruppen im Vergleich zu denen von 35 zu sehr niedrigen Wellenzahlen verschoben. Der Grund hierfür ist die Konjugation dieser Gruppen mit der 4-Phenylbutadieneinheit.

1.4.2.2. Reaktion von 35 mit Natriumhydrid

Läßt man auf eine Suspension von 35a und c in absolutem Tetrahydrofuran Natriumhydrid einwirken, so erhält man nach Abtrennen unlöslicher Salze die β,γ-ungesättigten Ester 39 in guten Ausbeuten. 35d und e liefern nur polymere, ölige Produkte.

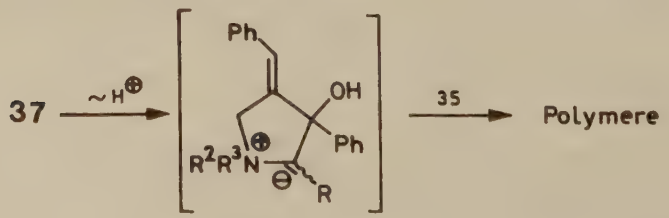


35a,c 39

Tabelle 10 Spektroskopische Daten der Ester 39

39	R^1	R^2	R^3	IR (Film) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ
a	Ph	CH_3	CH_3	1722 1657	2.16;2.30 (2s, 6H) 3.51;3.70 (2s, 3H) 3.76-4.16 (m, 1H) 4.40-4.80 (m, 1H) 5.46;5.60 5.63;5.96 (4s, 2H) 7.13-8.02 (m, 10H)
b	Ph	$(CH_2)_2$		1726 1648	1.36-1.74 (m, 4H) 2.50-2.88 (m, 4H) 3.50;3.67 (2s, 3H) 4.00-4.90 (m, 2H) 5.41;5.47 5.67;6.00 (4s, 2H) 7.05-8.03 (m, 10H)

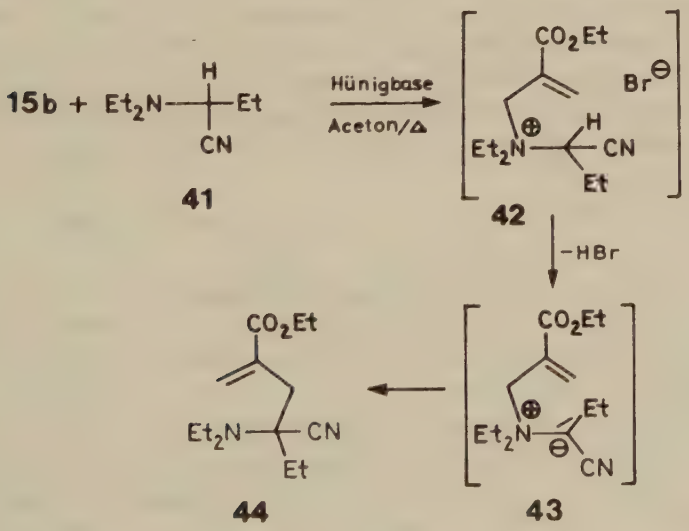
Die ^{1}H-NMR-Spektren (Tabelle 10) deuten darauf hin, daß die Verbindungen 39 analog wie 21c (siehe Kapitel 1.2.) als Gemische aus zwei diastereomeren Racematen vorliegen.
Die Tatsache, daß die Einwirkung von Natriumhydrid auf 35d,e nur zu polymeren Produkten führt, könnte folgende Erklärung finden. In dem der [2.3]-sigmatropen Umlagerung von 36 vorgelagerten Gleichgewicht zwischen 36ß und 37 könnte auf der Stufe von 37 eine 1.3-H-Verschiebung einsetzen und ein neues Ammoniumylid 40 gebildet werden, das mit noch nicht deprotoniertem 35 Nebenreaktionen eingeht. Diese Prototropie sollte durch die Cyangruppe erleichtert werden.



40

1.5. Umsetzungen mit Diethylaminobutyronitril (41).

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse war es interessant zu erfahren, wie sich quartäre Allylammoniumsalze, die als Folgereaktion einer Aldoladdition kein Wasser abspalten können, bei Umsetzungen mit Basen verhalten. Für die Prüfung dieser Frage erschienen Alkylierungsprodukte des aus Propionaldehyd, Natriumcyanid und Diethylamin leicht herstellbaren 2-Diethylaminobutyronitrils (41)[70] mit Allylhalogeniden als geeignet. Vereinigt man 15b mit 41 bei Raumtemperatur, so tritt keine Reaktion ein. Erst in siedendem Benzol oder Aceton wird nach zwei bis drei Tagen ^{1}H-NMR-spektroskopisch eine quantitative Umsetzung zu 42 beobachtet. 42 wurde jedoch nicht isoliert, sondern mit Hünigbase weiter zu 44 umgesetzt. Bei der gezielten Herstellung von 44 erweist es sich als zweckmäßig, die Alkylierung von 41 mit 15b in Gegenwart von Hünigbase durchzuführen. Das Zwischenprodukt 42 wandelt sich sofort in 44 um, und die Ausbeute ist praktisch quantitativ.

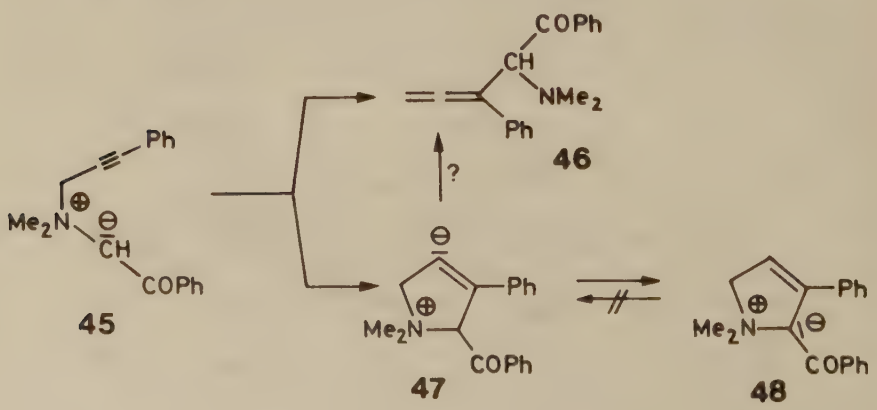


44 ist eine zähe gelbe Flüssigkeit. Sie kann durch Destillation im Kugelrohr rein gewonnen werden. Dabei sinkt jedoch die Ausbeute durch teilweise Zersetzung (evtl. Diethylaminabspaltung) auf 60-70 % ab. Die Struktur ergibt sich aus den spektralen Daten (vgl. Tabelle 11) und der Elementaranalyse. Im IR-Spektrum ist die C≡N-Schwingungsfrequenz bei 2223 cm^{-1} von sehr geringer Intensität.

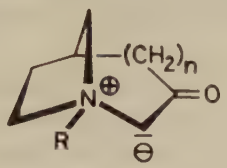
Tabelle 11 Spektroskopische Daten von 44

IR (Film) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ			
2223	0.82-1.55	(m, 14H)		
1723	1.66-3.44	(m, 8H)		
	4.26	(q, 2H)	J=7.0 Hz	$CO_2\underline{CH_2}CH_3$
	5.59	(s, 1H)		} Vinyl
	6.26	(s, 1H)		

1973 untersuchten W.D. Ollis et al.[71] die [2.3]-sigmatrope Umlagerung des Phenylpropargylammoniumylids 45 zum Allen 46. In protischen Lösungsmitteln isolierten sie als Nebenprodukt das Ylid 48, das durch eine 1.3-Wasserstoffverschiebung aus 47 entsteht. Die Reaktion von 48 über 47 nach 46 tritt jedoch nicht ein; 48 reagiert zu einem Cyclopentenonderivat.



In derselben Arbeit ist auch die [2.3]-sigmatrope Umlagerung der bicyclischen Ammoniumylide 49 beschrieben.

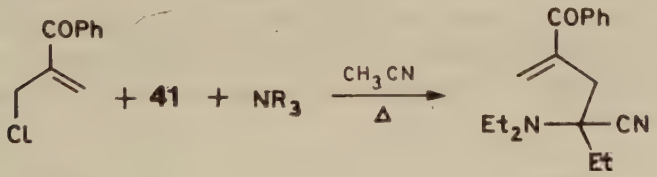


49

n = 0,1

a: R = $CH_2-C\equiv C-Ph$
b: R = $CH_2-CH=CHPh$

49a lagert dabei in allen untersuchten Fällen bedeutend rascher um als 49b. Der Autor erklärt dies damit, daß die [2.3]-sigmatrope Umlagerung von Propargylammoniumyliden nicht konzertiert, sondern über eine Zwischenstufe entsprechend 47 verläuft.
Erhitzt man 41 mit 24a in Gegenwart einer äquimolaren Menge Hünigbase drei Tage lang in Acetonitril unter Rückfluß zum Sieden, so resultiert quantitativ die Verbindung 50.



24a 50

50 ist ein blaßgelbes Öl, dessen Struktur aus den spektralen Daten (siehe Tabelle 12) hervorgeht. Die C≡N-Bande bei 2219 cm^{-1} im IR-Spektrum von 50 (vgl. 44) ist ebenfalls nur sehr intensitätsschwach. Die Elementaranalyse ergibt nach mehrfacher Destillation im Kugelrohr die erwarteten Werte.
Die Entstehung von 50 hat man sich analog der von 44 (siehe S. 25) vorzustellen.

Die Umsetzung von 41 mit 24a ohne Zugabe von Hünigbase führt zu einem überaschenden Ergebnis. Man erhält nach fünf Tagen in siedendem Acetonitril ein komplexes Reaktionsgemisch, aus dem in mäßiger Ausbeute (20-30 %) ein kristalliner Feststoff abgetrennt werden kann.
Durch die Elementaranalyse wird er als 1:1-Addukt (Perchlorat) ausgewiesen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt keine Signale olefinischer Protonen. Im IR-Spektrum erscheint die Bande der C=O-Valenzschwingung bei 1680 cm^{-1}. Dies läßt auf eine fehlende Konjugation zu einer C=C-Doppelbindung schließen. Aufgrund der spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 12) und des chemischen Verhaltens muß dieser Verbindung die Struktur des Pyrrolidiniumsalzes 55 zugeschrieben werden.

Das Entstehen von 55 kann nur so erklärt werden (siehe Schema S. 29), daß 41 primär von 24a alkyliert wird, 51 aber mit dem Ammoniumylid 53 im Gleichgewicht steht. 53 cyclisiert dann zu der dipolaren Zwischenstufe 54, die durch Protonierung in 55 übergeht. 51 ist im ^{1}H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches durch die im Vergleich zu 24a nach tieferem Feld verschobenen Signale der vinylischen Protonen bei 7.16 δ und 6.40 δ nachzuweisen. Ein Gleichgewicht zwischen 52 und 53 ist aufgrund vorher beschriebener Ergebnisse (vgl. Abschnitt 1.3.) nicht auszuschließen.

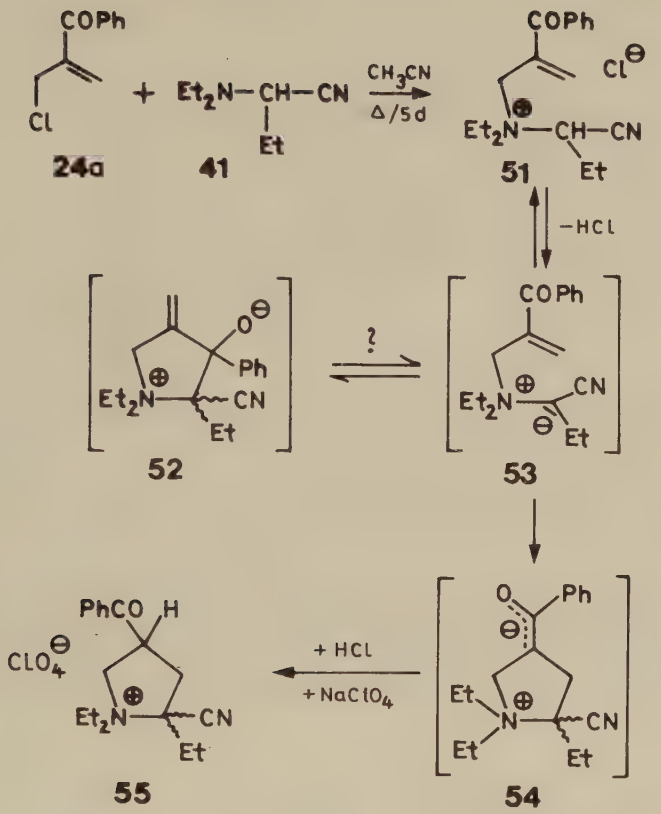

COPh
Cl
24a
+
Et2N—CH—CN
Et
41
CH3CN
Δ/5d
COPh
Cl⊖
Et2N—CH—CN
Et
51
−HCl
Ph
Et2N
CN
Et
52
?
COPh
Et2N
CN
Et
53
PhCO
H
ClO4⊖
Et2N
CN
Et
55
+ HCl
+ NaClO4
O
Ph
Et
N
CN
Et
Et
54

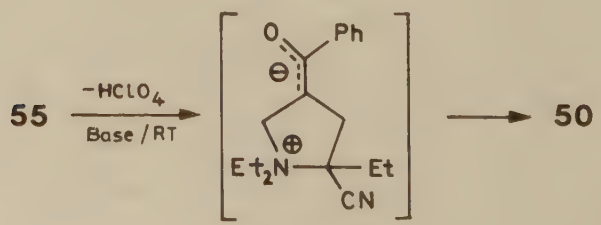
Tabelle 12 Spektroskopische Daten von 50 und 55

Verb.	IR (Film) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ	
50	2219 1655	0.82-1.27 (m, 10H) 1.54-3.37 (m, 6H) 5.72 (s, 1H) 5.91 (s, 1H) 7.33-7.88 (m, 5H)	
55	(KBr) 1680 1445	0.80-1.61 (m, 11H) 1.95-4.70 (m, 8H) 5.24-5.45 (m, 1H) 7.40-8.30 (m, 5H)	CHCOPh

Dieselbe Reaktion mit 2-Pyrrolidinobutyronitril ergab nur das 51 entsprechende Alkylierungsprodukt, jedoch kein cyclisches Salz; sie wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Um zu zeigen, daß der Dipol 54 aus 53 entsteht und nicht aus 50, wurde 50 unter Bedingungen (Hünigbasehydrochlorid, CH_3CN) erhitzt, die denjenigen entsprechen, unter denen das cyclische Salz 55 entstanden war; 50 wurde quantitativ zurückgewonnen.

Das Umlagerungsprodukt 50 wird auch erhalten, wenn man 55 mit Natriumhydrid oder Hünigbase versetzt.



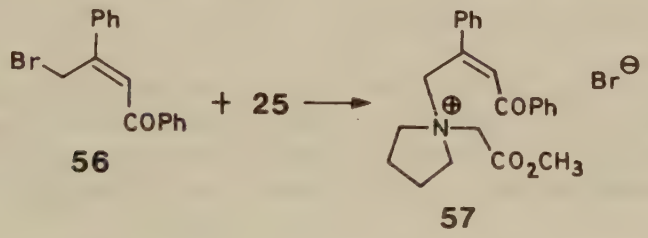
54

Versuche, 54 mit Phenylsenföl, Schwefelkohlenstoff oder Benzaldehyd abzufangen, führten nicht zum Erfolg. Es resultierten jeweils Produktgemische (Dünnschicht); außer 50 konnten keine definierten Verbindungen nachgewiesen werden.

Die in Abschnitt 1.5. beschriebenen Umsetzungen belegen, daß dipolare Zwischenstufen bei [2.3]-Umlagerungen von Ammoniumyliden des Typs 53 sehr wahrscheinlich sind; in einem Fall konnte ein solcher Dipol durch Protonierung - Bildung von 55 - sogar abgefangen werden.

1.6. Reaktionen eines (3-Benzoyl-allyl)-pyrrolidinium-methylids.

Bei den bisherigen Versuchen waren stets N-Allylammoniumsalze eingesetzt worden, bei denen sich der Akzeptorrest in 2-Position des Allylteiles befand. Um den Einfluß von Substituenten in 3-Stellung des Allylteiles untersuchen zu können, wurde durch Reaktion von 25 mit ß-Brommethyl-chalcon (56)[72] das Salz 57 wie in Abschnitt 1.4.1. für 35 beschrieben hergestellt.



Die spektralen Daten (siehe Tabelle 13) sind ein Beleg für die angegebene Struktur. Das Signal des vinylischen Protons im ^{1}H-NMR-Spektrum von 57 liegt unter dem der Phenylprotonen.

Tabelle 13 Spektroskopische Daten von 57

IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		
1753	2.15-2.48	(m, 4H)	
1657	3.50	(s, 3H)	
1594	3.81-4.26	(m, 4H)	
1215	4.91	(s, 2H)	
	5.45	(s, 2H)	Allyl
	7.25-8.22	(m, 11H)	

Tropft man eine Lösung von Hünigbase in Methylenchlorid bei -30°C zu 57 im selben Lösungsmittel (Bedingungen A), so scheiden sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur im Verlauf von drei bis vier Stunden farblose Kristalle des Salzes 62 ab (spektrale Daten siehe Tabelle 14).
Im IR-Spektrum von 62 ist keine Bande vorhanden, die einer Ketogruppe zuzuordnen wäre. Dafür erscheint bei 3225 cm^{-1} die Bande der OH-Valenzschwingung. Im ^{1}H-NMR-Spektrum läßt sich der OH-Gruppe das verbreiterte Singulett bei 6.25 δ zuordnen (H/D-Austausch). Die Signale der Esterprotonen erscheinen bei 3.36δ und 3.54δ als zwei scharfe Singuletts im Verhältnis von etwa 45:55. Das bedeutet, daß auch 62 als Gemisch von zwei diastereomeren Racematen vorliegt.

Läßt man 57 mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran reagieren (Bedingungen B), so erhält man nach wässriger Aufarbeitung den zu 39b isomeren 2-Pyrrolidino-carbonsäureester 61 als Diastereomerengemisch (siehe Schema S. 33);(spektrale Daten Tabelle 14).

61 entsteht auch, wenn man 62 mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran versetzt. Die Bildung von 62 ist ebenso wie die von 31 in Gegenwart von Base reversibel. Auch in 59 ist der Primärschritt also die Aldoladdition des Ylid-C-Atoms an die Carbonylgruppe.

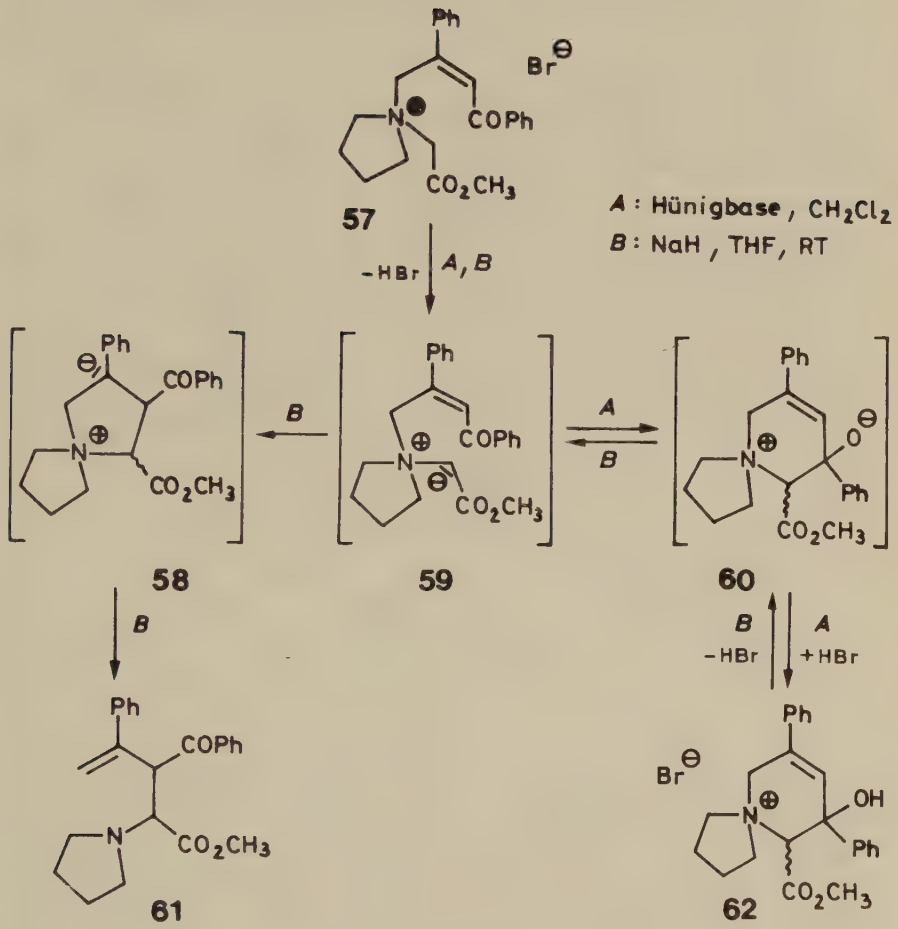

Ph
Br⊖
COPh
CO2CH3
57
-HBr
A, B
A : Hünigbase , CH2Cl2
B : NaH , THF, RT
B
A
B
58
59
60
B
A
-HBr
+HBr
61
62
OH

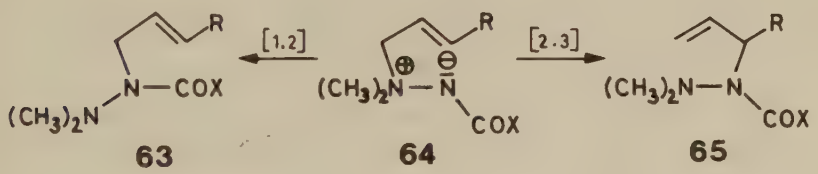
Tabelle 14 Spektroskopische Daten von 61 und 62

Verb.	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ	
61	1721 1668 1185 1167	1.36-1.75 (m, 4H) 2.38-2.90 (m, 4H) 3.59;3.61 (2s, 3H) 4.14-5.05 (m, 2H) 5.20-5.46 (m, 2H) 7.46-7.61 (m, 8H) 7.72-8.12 (m, 2H)	 $CO_2\underline{CH_3}$ Vinyle Phenyl
		($CDCl_3$/DMSO-D_6)	
62	3225 1746 1444 1211	2.00-2.50 (m, 4H) 3.36;3.54 (2s, 3H) 3.40-4.15 (m, 4H) 4.55-5.10 (m, 2H) 5.38 (s, 1H) 6.25 (s, 1H) 6.80 (s, 1H) 7.23-7.73 (m, 5H)	 $CO_2\underline{CH_3}$ $\underline{CH_2}$-CPh OH

2. [2.3]-sigmatrope Umlagerung von Allylamin-imiden

2.1. Allgemeines

1970 berichteten Baldwin[73] und K.-H. König[74] über die Synthese von 1,1-Dialkyl-2-allyl-hydrazinen aus quartären 1-Allyl-1,1-dialkyl-hydraziniumsalzen. Die [2.3]-sigmatrope Umlagerung der dabei intermediär gebildeten Aminimide verläuft schon bei Raumtemperatur sehr rasch. Die Ammonium-amidate 64 hingegen lagern sich erst bei 130-150°C um und liefern entweder nur 63[73] oder in Abhängigkeit vom Rest X ein Gemisch aus 63 und 65[74a,b]. Für die [1.2]-sigmatrope Umlagerung zu 63 konnte ein radikalischer Dissoziations-Rekombinationsmechanismus nachgewiesen werden.



2.2. 2-(2-Methoxycarbonyl-allyl)-2,2-dimethyl-amin-imide

Reaktionen von (2-akzeptor-allyl)-substituierten Hydraziniumsalzen sollten weitere Informationen über den Mechanismus der Umlagerung von Amin-imiden liefern, insbesondere über die Konkurrenz von sigmatroper Umlagerung und Kondensationsreaktionen. Deshalb wurden aus Dimethylhydrazin und den Allylbromiden 15a bzw. 16 die farblosen, kristallinen Hydraziniumsalze 66 hergestellt (spektroskopische Daten vgl. Tabelle 15). Charakteristisch in den IR-Spektren von 66 sind zwei Banden der NH-Valenzschwingung bei 3200 und 3110 cm^{-1}.

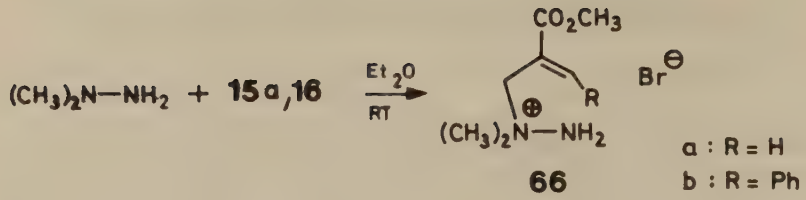


Tabelle 15 Spektroskopische Daten von 66

66	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ	
a	3222 3115 1718 1441 1331 1208 1157	3.61 (s, 6H) 3.87 (s, 3H) 4.82 (s, 2H) 6.51 (s, 2H) 6.75 (s, 1H) 6.96 (s, 1H)	NH_2
b	3205 3105 1713 1440 1237	3.70 (s, 9H) 4.94 (s, 2H) 6.49 (s, 2H) 7.39 (s, 5H) 7.72 (s, 1H)	NH_2

Behandelt man Suspensionen von 66 in wasserfreiem Methylenchlorid/Ether mit Hünigbase, so gehen die Salze allmählich in Lösung und man erhält die Hydrazine 68 (spektroskopische Daten Tabelle 16).

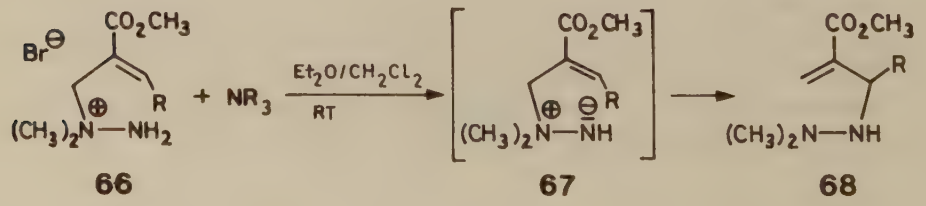


Tabelle 16 Spektroskopische Daten der Hydrazine 68

68	R	IR (Film) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ	
a	H	2958 1723 1433	2.45 (s, 6H) 2.75 (mc, 1H) 3.59 (s, 2H) 3.76 (s, 3H) 5.81 (s, 1H) 6.23 (s, 1H)	NH
b	Ph	2954 1719 1436	2.48 (s, 6H) 2.50 (mc, 1H) 3.65 (s, 3H) 5.00 (s, 1H) 6.08 (s, 1H) 6.42 (s, 1H) 7.34 (s, 5H)	NH CHPh

2.3. Aldolkondensationen von 2-Allyl-2,2-dimethyl-aminimiden

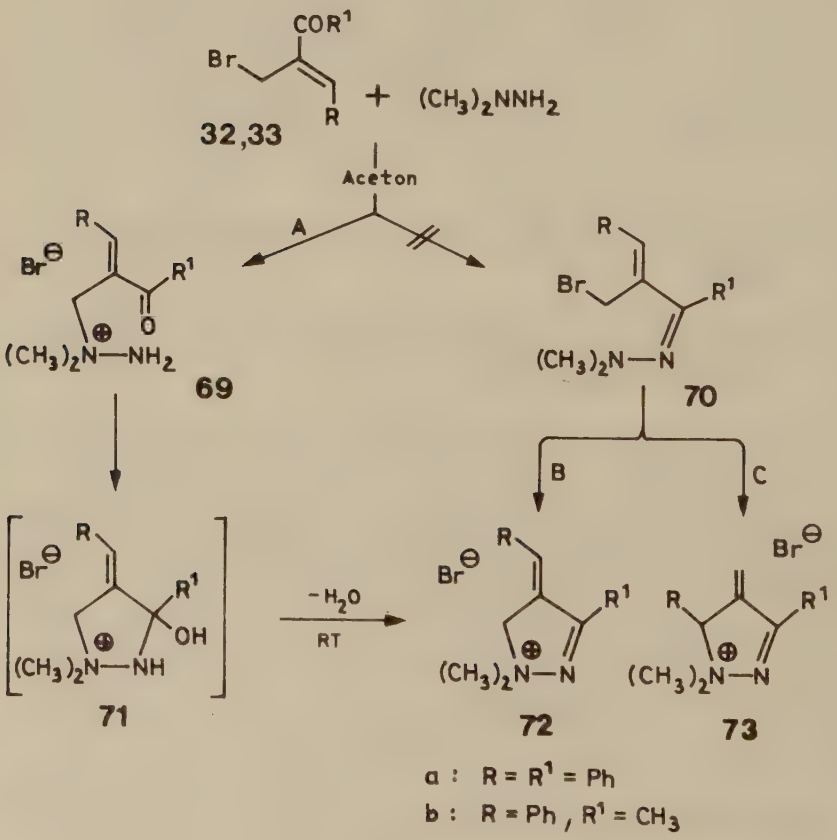
2.3.1. Umsetzung der α-Brommethyl-vinylketone 32 und 33 mit 1,1-Dimethylhydrazin.

In Kapitel 1.3. konnte gezeigt werden, daß bei den Ammoniumyliden 27 primär eine Aldoladdition (1.2-Addition) stattfindet. α,ß-ungesättigte Ketone und 3-Chlor-ketone[75] setzen sich mit Hydrazin und seinen Derivaten zu 2-Pyrazolinen um (1.4-Addition). Bei Verwendung von Arylhydrazinen können in einigen Fällen als Primärprodukte Hydrazone isoliert werden (1.2-Addition). Bei den Verbindungen 32 und 33 sind demgegenüber drei Reaktionsmöglichkeiten gegeben, eine S_N2- oder eine S_N2'-Reaktion (1.4-Addition, gefolgt von Eliminierung) und dazu noch eine Hydrazonbildung (1.2-Addition).

Versetzt man Lösungen von 32 oder 33 in Aceton mit Dimethylhydrazin, so tritt sofort eine Gelbfärbung auf. Im Verlauf einiger Tage scheiden sich farblose Kristalle ab, die durch ihre analytischen und spektralen Daten (siehe Tabelle 17) als die 2-Pyrazoliniumsalze 72 ausgewiesen werden. 4-Methyliden-

pyrazoliniumsalze waren bisher nicht bekannt.
Zwei Bildungsmechanismen sind zu diskutieren (Schema 4), nämlich eine primäre Alkylierung des Hydrazins zum Hydraziniumsalz 69 und dessen anschließende Cyclisierung und Kondensation zu 72 (Weg A) oder eine primäre Hydrazonbildung zu 70 mit nachfolgender intramolekularer Alkylierung (Weg B).

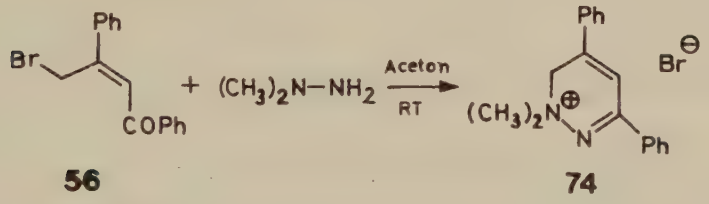
Schema 4



Daß die Umsetzung von 32 mit Dimethylhydrazin zumindest vorwiegend nach dem Mechanismus A abläuft, kann durch folgenden Versuch gezeigt werden. Tropft man eine etherische Lösung von Dimethylhydrazin zu einer etherischen Lösung von 32, so entsteht momentan ein Feststoff, der aus einem 2:1-Gemisch von 69a und 72a besteht. Durch Kristallisation aus Chloroform/Ether kann 69a rein erhalten werden (Tabelle 17). Behandelt man es mit Hünigbase, so setzt es sich quantitativ zu 72a um. Die Einwirkung von Natriumhydrid auf 69a lieferte nur nicht identifizierbare Produkte.

2.3.2. Umsetzung eines ß-Brommethyl-ketons mit 1,1-Dimethylhydrazin

Läßt man Dimethylhydrazin auf das Bromketon 56 in Aceton einwirken, so kommt es wie unter 2.3.1. beschrieben ebenfalls zu einer Aldolkondensation, wobei das Pyridazinderivat 74 entsteht (spektrale Daten siehe Tabelle 17).



56 74

Aufgrund der Struktur von 74 ist keine Aussage darüber möglich, ob zunächst eine S_N2-Reaktion oder eine Hydrazonbildung erfolgt war. Dihydropyridaziniumsalze sind bisher nur wenige bekannt[75a].

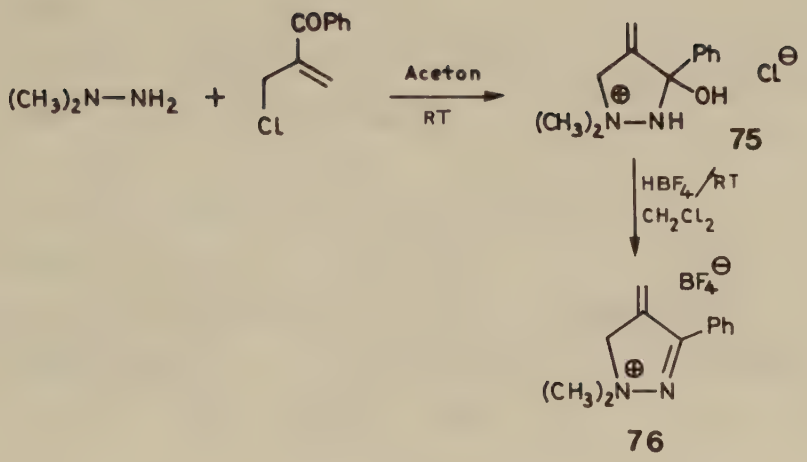
Tabelle 17 Spektroskopische Daten von 69a, 72 und 74

Verb.	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		J (Hz)
69a	3208	3.51	(s, 6H)	
	3100	4.88	(s, 2H)	
	1645	6.12	(s, 2H)	
		7.00-7.53	(m, 8H)	
		7.66-7.94	(m, 3H)	
72a	1649	3.53	(s, 6H)	
	1544	5.70	(d, 2H)	2.0
	1450	7.18	(t, 1H)	2.0
	1353	7.48	(s, 5H)	
		7.60-7.82	(m, 5H)	
		(CD_3OD)		
72b	1647	2.45	(s, 3H)	
	1584	3.52	(s, 6H)	
	1448	5.04	(d, 2H)	2.0
		7.40-7.67	(m, 6H)	
74	1624	3.84	(s, 6H)	
	1538	5.49	(s, 2H)	
	1446	7.24	(s, 1H)	
	1357	7.34-8.23	(m, 11H)	

2.4. Umsetzungen von 24a mit Hydrazinen

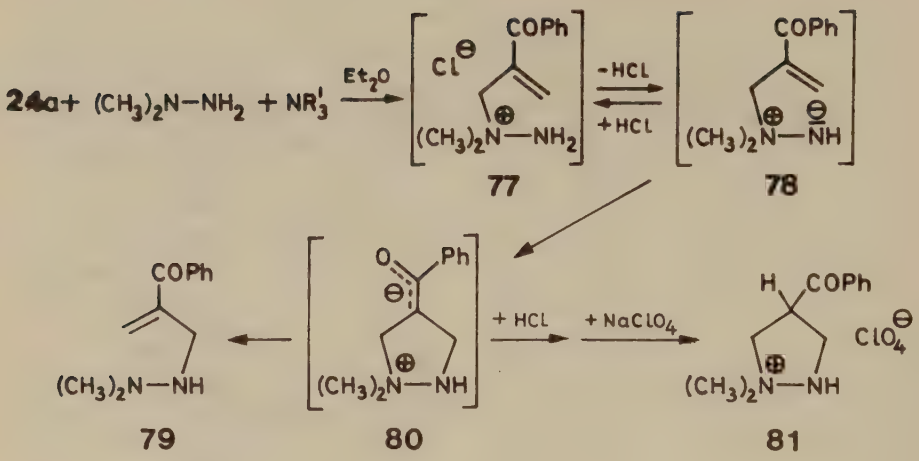
2.4.1. Reaktionen mit 1,1-Dimethylhydrazin

Auch bei der Umsetzung von 24a mit Dimethylhydrazin in Aceton sollte man aufgrund der Ergebnisse aus Abschnitt 2.3. eine Aldolkondensation erwarten. Stattdessen resultiert ein Salz, dessen IR-Spektrum noch OH-Schwingungen zeigt. Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist die Akzeptoraufspaltung der Phenylprotonen verschwunden; die Signale der Vinyl-Protonen erscheinen bei 5.96δ und 6.32δ. Die spektralen Daten des Produkts lassen auf die Struktur 75 schließen. Versetzt man 75 mit einer etherischen Lösung von Tetrafluoroborsäure, so bildet sich quantitativ 76 (spektrale Daten von 75 und 76 siehe Tabelle 18).



Die Reaktion verläuft also analog der Bildung von 72, mit dem Unterschied, daß keine spontane Wasserabspaltung aus 75 eintritt.
Um zu prüfen, ob die Bildung von 75 ebenso wie diejenige von 31a (vgl. S.17) reversibel ist, wurde 75 mit Basen umgesetzt. Mit Hünigbase trat keine Reaktion ein, mit Natriumhydrid wurden nur Zersetzungsprodukte isoliert.

Führt man die Umsetzung von 24a mit Dimethylhydrazin in Gegenwart von Hünigbase in Ether durch, so kann neben dem Hydrazin 79 nach Zugabe von Natriumperchlorat zur wässrigen Phase das Pyrazolidiniumsalz 81 isoliert werden. Das Aldoladditionsprodukt 75 entsteht in etherischer Lösung nicht.



Das IR-Spektrum von 81 (ν_{CO}=1682 cm^{-1}) zeigt deutlich die fehlende Konjugation der Carbonylgruppe mit einer C=C-Bindung und eine NH-Absorption bei 3250 cm^{-1}.

Die Bildung von 79 und 81 nebeneinander läßt sich folgendermaßen erklären: 77 steht im Gleichgewicht mit 78, das den Ring zum 1.3-Dipol 80 schließt. Dieser kann eine Ringöffnung zu 79 eingehen oder durch Amin-hydrochlorid zu 81 protoniert werden.

Ist nun 81 das Protonierungsprodukt einer dipolaren Zwischenstufe 80 der [2.3]-Umlagerung von 78 zu 79? Diese Frage wäre zu bejahen, wenn 81 bei Behandlung mit Base 79 ergäbe. 81 reagiert aber nicht mit Hünigbase. Wird es mit Natriumhydrid versetzt, so entsteht, wie das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt, neben Zersetzungsprodukten in Spuren auch 79. Es ist wohl anzunehmen, daß durch Natriumhydrid die NH-Gruppe von 80 deprotoniert wurde; das entstandene Amin-imid reagierte offenbar in undefinierter Weise weiter.

Die oben gestellte Frage, ob 80 ein dipolares Zwischenprodukt der [2.3]-Umlagerung von 78 darstellt, kann also nicht eindeutig beantwortet werden. Die Möglichkeit, daß 78 nach zwei verschiedenen Mechanismen zu 79 und 81 reagiert, ist nicht völlig auszuschließen.

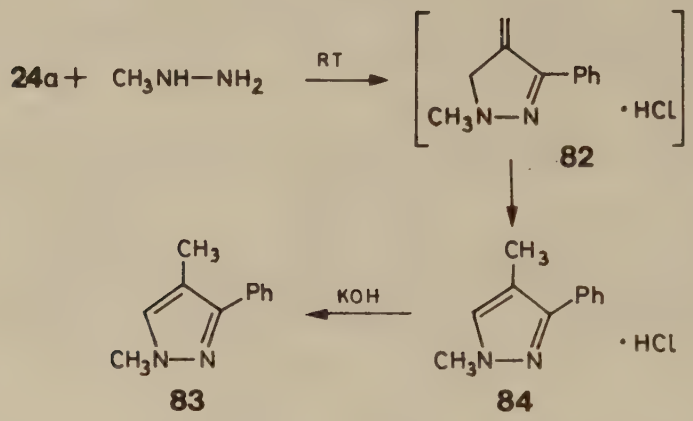
Tabelle 18 Spektroskopische Daten von 75, 76, 79 und 81

Verb.	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		J (Hz)	
75	3452 3380 3097 1553	3.81 4.13 5.44 5.96 6.32 7.47-7.91	(s, 6H) (s, 2H) (s, 2H) (s, 1H) (s, 1H) (m, 5H)		OH;NH
76	1562 1444	3.51 4.77 5.97 6.13 7.67	(s, 6H) (t, 2H) (t, 1H) (t, 1H) (s, 5H)	 2 2 2	
79	2945 1663	2.24 3.57 5.58 5.94 7.30-7.84	(s, 7H) (s, 2H) (s, 1H) (s, 1H) (m, 5H)		$NH;NMe_2$
81	3250 1682	3.41 3.15-4.24 4.55-4.95 5.84 7.43-8.18	(s, 6H) (m, 4H) (m, 1H) (t, 1H) (m, 5H)	 8.0 	 NH

2.4.2. Reaktion von 24a mit Methylhydrazin

In Abschnitt 2.3. wurde gezeigt, daß aus α,ß-ungesättigten α-Brommethylketonen und Dimethylhydrazin 3-Methyliden-pyrazoliniumsalze entstehen. Bei Verwendung von Methylhydrazin statt Dimethylhydrazin sollten 1-Methyl-3-methyliden-pyrazoline erhältlich sein.
Setzt man Dimethylhydrazin mit 24a um, so entsteht das Hydro-

chlorid 84 des Pyrazols 83. Aus 84 kann mit Kaliumhydroxid 83[76] freigesetzt werden.

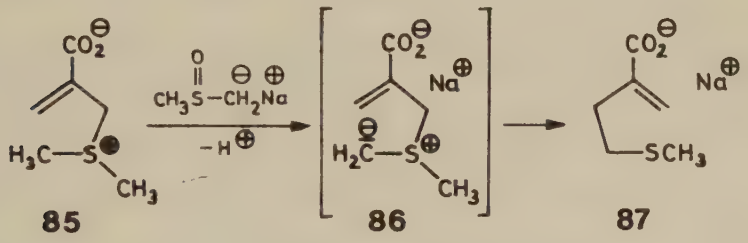


Das als Primärprodukt anzunehmende Pyrazolin 82 isomerisiert offensichtlich unter den Reaktionsbedingungen sofort zum Pyrazol 83.

3. [2.3]-sigmatrope Umlagerung von Sulfonium-Yliden

3.1. Allgemeines

Wie Ammonium-Ylide sind auch S-Allyl-sulfonium-ylide in der Lage, [2.3]-Umlagerungen einzugehen. Umsetzungen dieses Typs sind von großem synthetischen Wert[35,37,77-79]. Die Umwandlung eines Cephalosporin- in ein Penicillin-Derivat [80] ist ein Beispiel aus der Naturstoffchemie. E. Vedejs[81] konnte bei cyclischen Sulfiden eine Ringerweiterung um jeweils drei C-Atome durchführen. Die Umsetzung des Zwitterions 85 mit Dimsyl-Natrium zum Salz 87 ist die einzige bisher bekannte Umlagerung eines (2-akzeptor-allyl)-substituierten S-Ylids[35].



3.2. 2-Akzeptor-substituierte Allyl-methyl-sulfonium-methoxycarbonyl-methylide

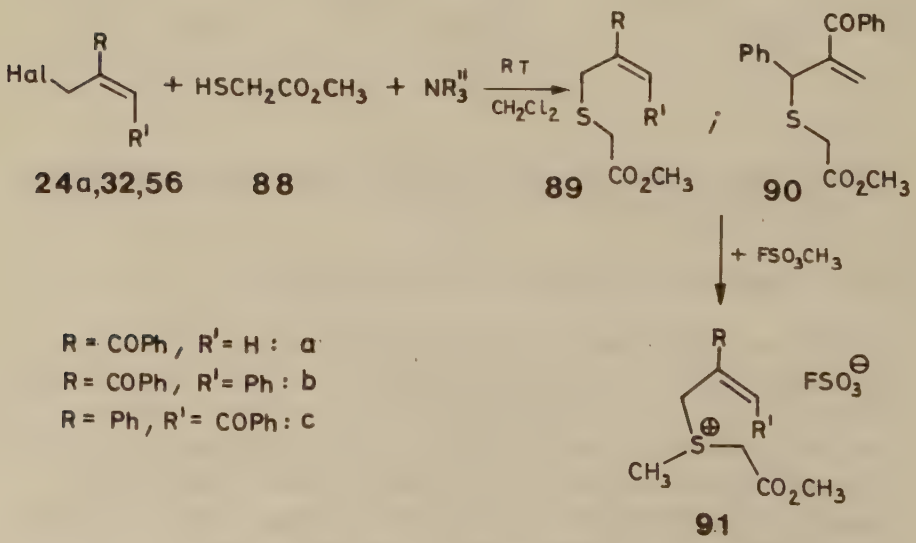
3.2.1. Erzeugung der Ylide aus Sulfoniumsalzen

Sulfonium-ylide können durch Deprotonierung von Allyl-alkyl-sulfoniumsalzen oder direkt aus Sulfiden und Carbenen erzeugt werden[77]. Die letztere Methode hat zwei Nachteile, nämlich die Bildung von Cyclopropanen durch Carben-Addition an die C=C-Bindung und das manchmal beobachtete Auftreten einer [1.2]- neben der [2.3]-Umlagerung. [1.2]-Umlagerungen von Yliden treten bevorzugt bei höheren Temperaturen und in unpolaren Lösungsmitteln auf. Aus diesem Grunde wurden die für die geplan-

ten Umsetzungen benötigten S-Ylide über Sulfoniumsalze hergestellt.

Die Umsetzung von Thioglykolsäuremethylester (88) mit den Allylhalogeniden 24a, 32 und 56 in Gegenwart von Hünigbase führt in quantitativer Ausbeute zu den Sulfiden 89. Es handelt sich dabei um strohgelbe Öle, die ohne Isolierung weiter umgesetzt wurden. Ihre Bildung kann ^{1}H-NMR-spektroskopisch am Signal der allylischen Methylenprotonen verfolgt werden, das im Vergleich zu dem der Edukte um 0.5 bis 0.8 ppm zu höherem Feld verschoben ist.

Die Bildung eines durch Michaeladdition an die C=C-Doppelbindung entstandenen isomeren Sulfids wird nur bei der Umsetzung von 32 mit 88 beobachtet. Neben 89b als Hauptprodukt entstehen hier ca. 5 % 90.
Die Behandlung von 89 mit Fluorsulfonsäuremethylester in Methylenchlorid liefert die farblosen, öligen Sulfoniumsalze 91 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 20).



Die Signale der Protonen der Methylsulfoniumgruppe erscheinen im ^{1}H-NMR-Spektrum von 91 bei 3.10-3.15 δ, die der allylischen Protonen bei 4.62-5.07 δ. Die Methylenprotonensignale von allen drei Salzen sind bei 4.53 δ zu finden.
Der Versuch, die Halogenide 24a, 32 und 56 mit Methylthioessigsäuremethylester direkt zu 91 umzusetzen, mißlang. Man kann die Reaktion aber erzwingen, indem man Silberperchlorat zugibt[35]. Die Umsetzung von 32 mit Methylthioessigsäuremethylester liefert dann 91b (als Perchlorat).

Auch bei der Zugabe von Natriumperchlorat zu 91 resultieren keine kristallisierten Verbindungen. Ähnliche Mißerfolge, kristallisierte Substanzen zu erhalten, sind auch von Diallylalkyl-sulfoniumsalzen bekannt[82].

Tabelle 20 ^{1}H-NMR-spektroskopische Daten der Sulfide 89 im und der Sulfoniumsalze 91

89	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		91	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ	
a	3.30	(s, 2H)	a	3.15	(s, 3H)
	3.70	(s, 3H)		3.83	(s, 3H)
	3.74	(s, 2H)		4.53	(s, 2H)
	5.77	(s, 1H)		4.62	(s, 2H)
	6.07	(s, 1H)		6.28	(s, 2H)
	7.36-8.12	(m, 5H)		6.80	(s, 2H)
				7.33-7.90	(m, 5H)
b	3.35	(s, 2H)	b	3.11	(s, 3H)
	3.60	(s, 3H)		3.61	(s, 3H)
	4.00	(s, 2H)		4.53	(s, 2H)
	7.00-7.96	(m, 11H)		4.78	(d, 2H)
				7.30-7.92	(m, 5H)
			c	3.10	(s, 3H)
	—	—		3.73	(s, 3H)
				4.53	(s, 2H)
				5.07	(s, 2H)
				7.12-8.18	(m, 11H)

Zur Erzeugung von Yliden aus Sulfonium-Salzen wurden eine Vielzahl von Basen wie Kalium-tert-butylat in Dimethoxyethan [83] oder Tetrahydrofuran[84], n-Butyl-Lithium in Tetrahydrofuran [85] oder Kaliumcarbonat in Ethanol[86] eingesetzt. Wegen der zusätzlichen Stabilisierung der Ylide 92 durch die Estergruppe gelingt die Deprotonierung der Salze 91 schon mit Hünigbase in Methylenchlorid. Nach 3o Sekunden bei Raumtemperatur sind im ^{1}H-NMR-Spektrum nur noch die Produkte 95 der [2.3]-sigmatropen Umlagerung nachweisbar. Nach wässriger Aufarbeitung erhält man die Ester 95 in 7o-8o % Ausbeute, bezogen auf das Allylbromid.

95a ist ein strohgelbes, im Hochvakuum destillierbares Öl. 95b und c sind nach Dickschichtchromatographie an Kieselgel und Umkristallisation aus Methylenchlorid/Hexan farblose Feststoffe. Sie liegen ebenso wie die entsprechenden Dialkylaminoverbindungen als Enantiomerengemische vor (spektroskopische Daten siehe Tabelle 21). Aldoladditionsprodukte 93 oder daraus durch Wasserabspaltung entstandene Kondensationsprodukte wurden in keinem Fall beobachtet.

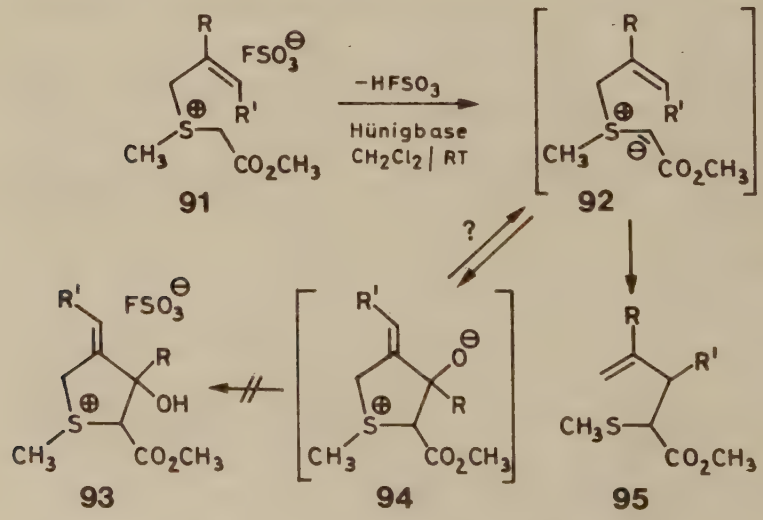


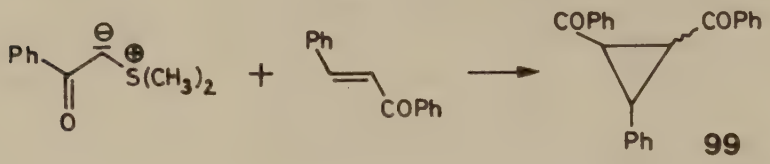
Tabelle 21 Spektroskopische Daten der Ester 95 und 98

Verb.	IR (cm^{-1}) (Film)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ	J (Hz)	
95a	1733 1653 1448 1205	2.13 (s, 3H) 2.84-3.70 (m, 3H) 3.72 (s, 3H) 5.67 (s, 1H) 5.93 (s, 1H) 7.30-8.03 (m, 5H)		$\underline{CH}\underline{CH_2}$
95b	1727 1648 1279 (KBr)	2.04;2.16 (2s, 3H) 3.54;3.74 (2s, 3H) 3.82-4.72 (m, 2H) 5.65;5.75 (2s, 1H) 5.98;6.04 (2s, 1H) 7.12-7.88 (m, 10H)		SCH_3 $\underline{CH}\underline{CH}$-Ph
95c	1730 1678 1596 (KBr)	2.15;2.20 (2s, 3H) 3.40-5.05 (m, 2H) 3.67;3.73 (2s, 3H) 5.30-5.52 (m, 2H) 7.16-8.04 (m, 10H)		$\underline{CH}\underline{CH}$
98	1729 1653 1446	1.15 (t, 3H) 1.23 (t, 3H) 2.65 (q, 2H) 2.97 (d, 2H) 3.60 (t, 1H) 4.18 (q, 2H) 5.69 (s, 1H) 5.95 (s, 1H) 7.20-7.90 (m, 5H)	7.4 7.0 7.4 7.6 7.6 7.0	CH-$\underline{CH_2}$

In den ^{1}H-NMR-Spektren von 95 erscheinen die Signale der Protonen der Methylthiogruppe bei 2.04-2.20 δ und die der vinylischen Protonen bei 5.30-6.04 δ. Die fehlende Konjugation der C=C-Bindung mit der C=O-Gruppe in 95c zeigt sich im IR-Spektrum durch eine Carbonylbande bei 1678 cm^{-1}.

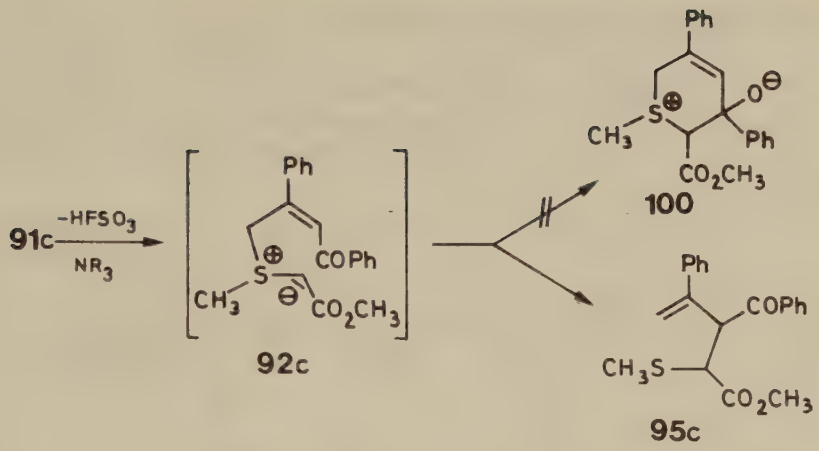
Im Gegensatz zu den Reaktionen der Ammoniumylide (Kapitel 1.4.) findet man bei denen der analogen Sulfoniumylide nie Aldoladditionsprodukte.
Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten liefern die Arbeiten von Corey[87] und Trost[35]. Bei der Addition von Benzoyl-dimethyl-sulfonium-methylid an Benzalacetophenon ent-

steht z. B. nur das Cyclopropan 99, das aus einer primären Michael-Addition mit anschließender Dimethylsulfidabspaltung hervorgeht.



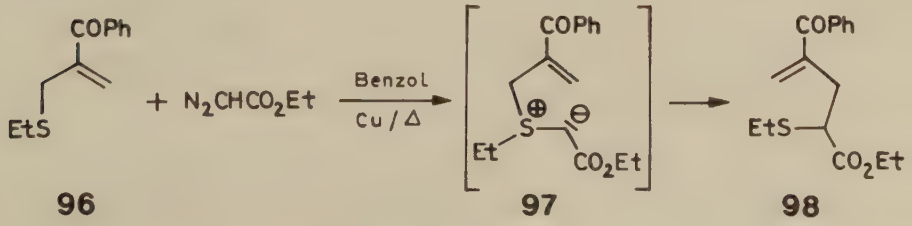
99

Wie Johnson[88] zeigen konnte, findet zwar bei tiefer Temperatur eine Aldoladdition statt, die jedoch reversibel ist, sodaß letztlich eine Cyclopropanierung eintritt. In diesem Sinne ist das unterschiedliche Reaktionsverhalten der S-Ylide 92 und N-Ylide des Typs 36 darauf zurückzuführen, daß das Gleichgewicht 92 ⇌ 94 (Schema S.48) aufgrund der großen Stabilität der S-Ylide 92 auf der Seite von 92 liegt, während es bei den sehr reaktiven N-Yliden auf der Seite des Aldoladditionsproduktes (siehe Schema S.16) liegt.
Die Reversibilität der Aldoladdition kann ebenso die ausschließliche Bildung von 95c bei der Umsetzung von 91c mit Hünigbase erklären. Bemerkenswert ist, daß ein Aldoladditionsprodukt 1oo auch hierbei nicht beobachtet wird. Seine Entstehung sollte im Vergleich zu 93 (Schema S.48) noch mehr begünstigt sein, da der Primärschritt der [2.3]-sigmatropen Umlagerung von 92c im Gegensatz zu 92a und b keine Michaeladdition darstellt.



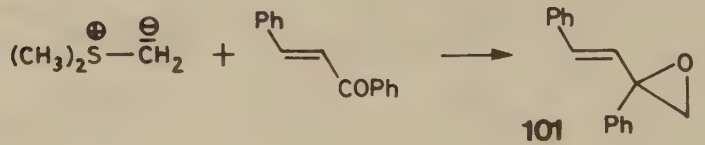
3.2.2. Synthese und [2.3] -Umlagerung eines S-Ylids durch Carbenaddition an ein Allyl-ethylsulfid

Die Umsetzung von Alkyl-allylsulfiden mit Diazoverbindungen in Gegenwart von Kupfersulfat führt über Sulfonium-ylide und deren nachfolgende [2.3] -Umlagerung zu β,δ-ungesättigten Sulfiden[77]. Analog zu dem von japanischen Autoren[80] beschriebenen Verfahren erhält man aus (2-Benzoyl-allyl)-ethylsulfid und Diazoessigsäureethylester in siedendem Benzol unter Kupferkatalyse den Ester 98 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 21). Eine Carbenaddition an die C=C-Doppelbindung wurde nicht beobachtet.



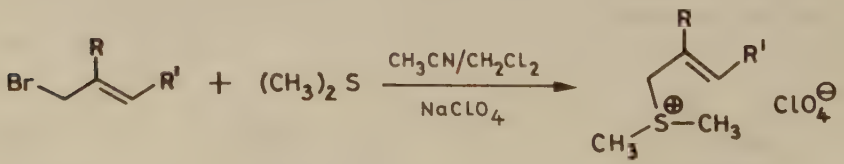
3.3. Allyl-methyl-sulfonium-methylide

Bei der Umsetzung von nichtstabilisierten Schwefel-Yliden mit α,ß-ungesättigten Ketonen entstehen Epoxide[35]; die Reaktion von Dimethylsulfonium-methylid mit Benzalacetophenon lieferte 101[87].



101

Johnson et al.[35] konnten zeigen, daß dabei die Aldoladdition nicht mehr, wie bei stabilisierten Yliden, reversibel ist. Es war daher interessant, zu untersuchen, wie (2-Akzeptor-allyl)-methyl-sulfonium-methylide reagieren. Die Neigung zur Aldoladdition sollte im Vergleich zu den Umsetzungen der Verbindungen 91 zunehmen.
Die Ausgangsprodukte 102 erhält man aus den Alkylhalogeniden 15a, 24a, 32 und 33 mit Dimethylsulfid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumperchlorat in Acetonitril/Methylenchlorid. Eine S_N2'-Reaktion wurde in keinem Fall beobachtet (spektroskopische Daten von 102 siehe Tabelle 22).



102

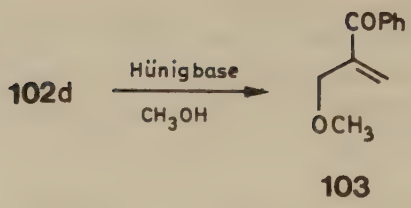
Das Signal der Protonen der Dimethyl-sulfoniumgruppe im ^1H-NMR-Spektrum aller Verbindungen 102 erscheint zwischen 2.87δ und 3.06δ, das der allylischen Protonen bei 4.29 -4.58δ.

Die Perchlorate wurden hergestellt, weil sich bei Umsetzungen von Halogeniden gezeigt hatte, daß diese Salze in Lösung mit den Ausgangskomponenten im Gleichgewicht stehen[89] und dadurch Nebenreaktionen auftreten. Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist dieses Gleichgewicht nachweisbar.

Tabelle 22 Spektroskopische Daten der Allylsulfoniumsalze 1o2

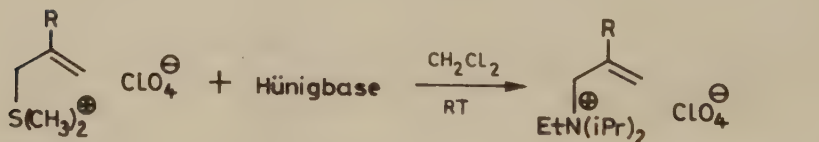
1o2	R	R'	IR (cm^{-1}) (KBr)	^{1}H-NMR ($CDCl_3/D_6$-DMSO) δ
a	COPh	Ph	1649 1616	3.o1 (s, 6H) 4.58 (s, 2H) 7.2o (s, 5H) 7.28-8.2o (m, 6H)
b	$COCH_3$	Ph	1666 1618	2.57 (s, 3H) 2.87 (s, 6H) 4.49 (s, 2H) 7.56 (m, 5H) 8.24 (s, 1H)
c	CO_2CH_3	H	1714 1622 121o	3.oo (s, 6H) 3.85 (s, 3H) 4.29 (s, 2H) 6.35 (s, 1H) 6.69 (s, 1H)
d	COPh	H	164o 163o 1443	3.o6 (s, 6H) 4.43 (s, 2H) 6.25 (s, 1H) 6.71 (s, 1H) 7.41-7.9o (m, 5H)

Wie schon erwähnt, ist die Dimethylsulfoniumgruppe in Allylsulfoniumsalzen sehr leicht nucleophil substituierbar. Dies bestätigte sich auch bei Deprotonierungsversuchen mit 1o2d. In Methanol als Lösungsmittel wird dabei (2-Benzoyl-2-propenyl)-methyl-ether 1o3 isoliert (spektrale Daten siehe Tabelle 24).



103

Überraschenderweise kommt es auch bei der Umsetzung von 1o2c und 1o2d mit Hünigbase in Methylenchlorid zu einer Substitution der Dimethylsulfoniumgruppe durch die Hünigbase, wobei die Salze 1o4 entstehen (spektrale Daten siehe Tabelle 23).



Es ist erstaunlich, daß mit den sterisch anspruchsvollen Alkylierungsmitteln 1o2c und d ein elektrophiler Angriff am N-Atom der Hünigbase eintritt.

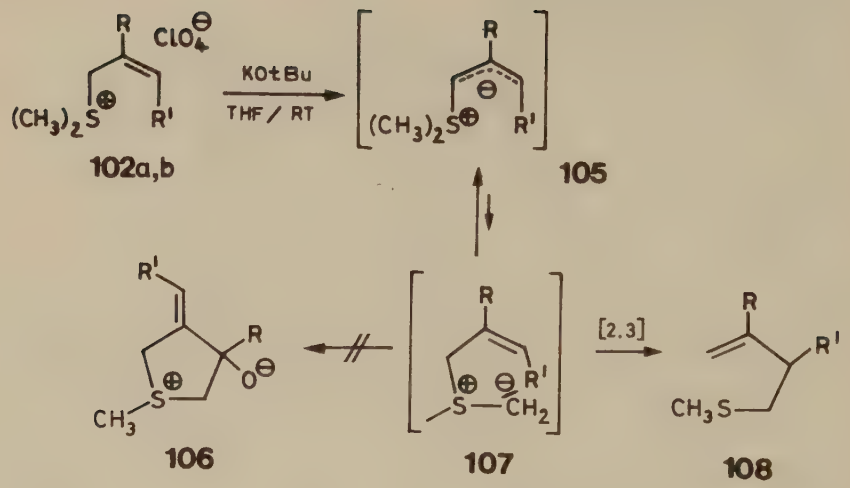
Tabelle 23 Spektroskopische Daten von 1o3 und 1o4

Verb.	IR (Film) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ
1o3	2855 1660	3.46 (s, 3H) 4.36 (s, 2H) 5.83 (s, 1H) 6.17 (s, 1H) 7.38-8.0 (m, 5H)

Fortsetzung Tabelle 23

1o4a	1659	1.15-1.77 (m, 15H) 3.2o-3.75 (m, 2H) 3.9o-4.39 (m, 2H) 4.47 (s, 2H) 6.51 (s, 1H) 6.95 (s, 1H) 7.46-8.1o (m, 5H)
1o4b	1734 1375	1.23-1.77 (m, 15H) 3.oo-4.o5 (m, 4H) 3.91 (s, 3H) 4.26 (s, 2H) 6.68 (s, 1H) 6.94 (s, 1H)

Aus den bisherigen Ergebnissen ist zu folgern, daß zur Deprotonierung der Salze 1o2 eine sehr starke, "nicht nucleophile" Base in einem ebenfalls "nicht nucleophilen" Lösungsmittel nötig ist. Als geeignet erwies sich schließlich gepulvertes Kalium-tert-butylat. Läßt man es in Tetrahydrofuran bei -4o°C auf eine Suspension von 1o2a und b einwirken, so tritt eine tiefrote Farbe auf, die allmählich wieder verschwindet. Nach wässriger Aufarbeitung können die blaßgelben Sulfide 1o8 in guten Ausbeuten isoliert werden. Die rote Farbe ist mit großer Wahrscheinlichkeit den primär entstehenden Yliden 1o5 zuzuschreiben. Diese stehen offenbar im Gleichgewicht mit den Methyliden 1o7, die dann die [2.3] -sigmatrope Umlagerung zu 1o8 eingehen (spektroskopische Daten siehe Tabelle 24). Die Umsetzung von 1o2d lieferte nur undefinierte ölige Produkte.



102a,b 105 106 107 108

Tabelle 24 Spektroskopische Daten der Sulfide 108

108	R	R'	IR (Film) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		J (Hz)
a	COPh	Ph	1656 1597 980 700	1.98 2.94 4.25 5.46 5.56 6.90-7.51	(s, 3H) (d, 2H) (t, 1H) (s, 1H) (s, 1H) (m,10H)	 7.1 7.1
b	$COCH_3$	Ph	1680 1365 700	2.07 2.32 2.92 4.33 7.29	(s, 3H) (s, 3H) (d, 2H) (t, 1H) (m, 5H)	 7.6 7.6

Auch wenn man sehr reaktive S-Ylide 107 einsetzt, werden im Gegensatz zu N-Yliden nie Aldoladditionsprodukte 106 beobachtet.

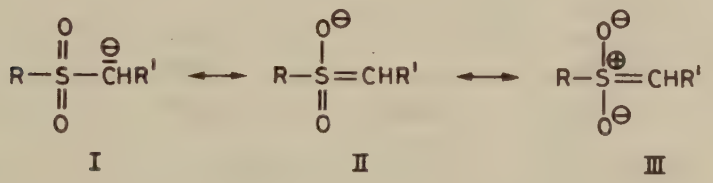
Die Ursache dafür könnten Coulomb-Wechselwirkungen zwischen dem Carbonyl-O-Atom und der Onium-Gruppe sein, die bei S-Yliden weniger ausgeprägt sein sollten als bei N-Yliden. Die dabei vorliegende Konformation begünstigt eine Aldoladdition.

Zu einer ähnlichen Aussage gelangt man auf der Basis des Prinzips der harten und weichen Säuren und Basen[90]. Die "weichen" S-Ylide reagieren bevorzugt am C-3 als dem Zentrum mit dem größten Orbitalkoeffizienten des α,β-ungesättigten Ketons, die harten N-Ylide landungskontrolliert am C-1 als dem Zentrum der größten positiven Ladung.

4. Untersuchungen an Allyl-alkyl-sulfonen

4. 1. Allgemeines

Vergleicht man die mesomeren Grenzstrukturen von S-Yliden mit denen der Anionen von Sulfonen, so kann man auf eine Ähnlichkeit der Reaktionen der beiden Systeme mit Elektrophilen schließen.



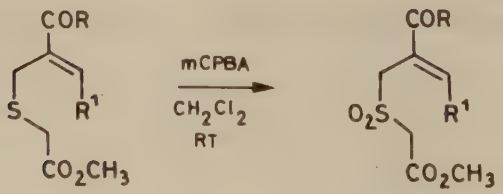
I II III

Daß die Grenzstruktur II zumindest im Sinne einer möglichen Polarisierung des Systems gewisse Bedeutung besitzt, konnte durch die Alkylierung von Sulfonanionen gezeigt werden, die teilweise am Sauerstoff eintritt[91]. Erwartungsgemäß sind Sulfone weniger acid als Sulfoniumsalze[92,93]; daraus ist zu folgern, daß die Anionen der Sulfone gegenüber Elektrophilen

reaktiver sind als Sulfonium-Ylide. Bemerkenswert ist, daß bei der Umsetzung von Sulfonen mit α,ß-ungesättigten Ketonen die Reaktion immer an der Carbonylgruppe eintritt (keine Michaeladdition) und zu Butadienen führt[94,95]. Wie schon in Kapitel 3 erwähnt, sind bei S-Yliden beide Reaktionstypen bekannt.

4.2. (2-Keto-allyl)-sulfone

Wie verhalten sich nun Sulfon-Anionen, die intramolekular die Möglichkeit der 1,2-und der 1,4-Addition besitzen? Reagieren sie analog wie N-Ylide und N-Amide (siehe Kapitel 1 und 2) vorwiegend nach dem Schema der 1,2-Addition (Aldoladdition) oder vergleichbar den S-Yliden (Kapitel 3) nach dem Schema der 1,4-Addition, die hier letztlich eine [2.3]-sigmatrope Umlagerung darstellt? Zur Prüfung dieser Frage wurden die Sulfone 109 herangezogen. Der erste Syntheseschritt ist die in Abschnitt 3.2.1. beschriebene Herstellung der Sulfide 89, die dann ohne weitere Reinigung mit m-Chlorperbenzoesäure in Methylenchlorid zu den Sulfonen 109 oxidiert werden (Tabelle 25). Versuche, die Oxidation mit Wasserstoffperoxid in Eisessig billiger durchzuführen, hatten keinen Erfolg; es entstanden nur Zersetzungsprodukte.



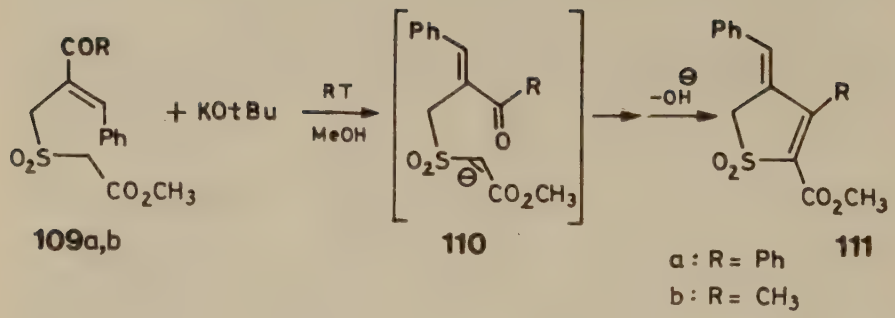
89 109

Tabelle 25 Spektroskopische Daten der Sulfone 109

109	R	R'	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ	
a	Ph	Ph	1732 1663 1317 1110	3.83 (s, 3H) 4.20 (s, 2H) 4.87 (s, 2H) 7.35-8.04 (m, 11H)	Allyl
b	CH_3	Ph	1757 1681 1317 1123	2.53 (s, 3H) 3.80 (s, 3H) 4.22 (s, 2H) 4.56 (s, 2H) 7.32-7.70 (m, 5H) 7.96 (s, 1H)	Allyl
c	Ph	H	1733 1652 1328 1107	3.84 (s, 3H) 4.16 (s, 2H) 4.87 (s, 2H) 6.13 (s, 1H) 6.43 (s, 1H) 7.40-7.96 (m, 5H)	Allyl

Die Umsetzung von 109 mit Basen unter protischen oder aprotischen Bedingungen erbrachte folgende Resultate: Behandelt man 109a oder b mit Hünigbase in siedendem Acetonitril oder mit Kalium-tert-butylat in Methanol bei Raumtemperatur jeweils zwanzig Stunden, so entstehen in sehr guten Ausbeuten die farblosen, kristallinen Dihydrothiophen-1,1-dioxide 111[96] als Produkte einer intramolekularen Aldolkondensation. 109c lieferte ein Substanzgemisch (Dünnschichtchromatographie), das nicht aufgetrennt werden konnte.

Die Signale der vinylischen Protonen in den ^{1}H-NMR-Spektren von 111 sind im Vergleich zu denen der Ausgangsprodukte 109 zu höherem Feld verschoben; sie erscheinen als Tripletts bei 6.69 δ (111a) bzw. 7.20 δ (111b).



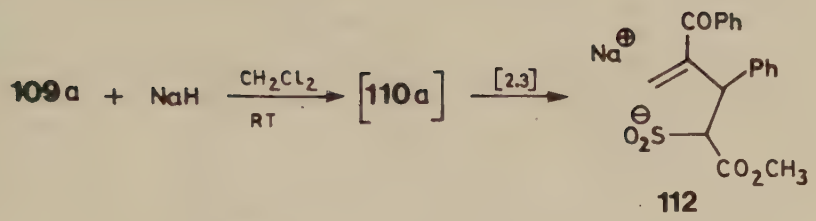
109a,b **110** **111**

a : R = Ph
b : R = CH_3

Tabelle 26 Spektroskopische Daten von 111

111	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		J (Hz)
a	1718	3.78	(s, 3H)	
	1569	4.43	(d, 2H)	2.0
	1313	6.69	(t, 1H)	2.0
	1256	7.1o-7.7o	(m, 1oH)	
	114o			
b	1719	2.62	(s, 3H)	
	1572	3.94	(s, 3H)	
	13o4	4.26	(d, 2H)	1.5
	1259	7.2o	(t, 1H)	1.5
	1132	7.44	(s, 5H)	

Aufgrund der Erfahrungen mit den Ammoniumyliden 36 (siehe Kapitel 1.4.2.2), die ebenfalls unter protischen Bedingungen Kondensationsprodukte, unter aprotischen hingegen Umlagerungsprodukte ergeben, kann man erwarten, daß die Sulfone 1o9 ein ähnliches Verhalten zeigen. Das ist zumindest für 1o9a auch der Fall. Behandelt man es mit Natriumhydrid in Methylenchlorid, so kann nach Abtrennen unlöslicher Salze durch Zugabe von Ether das Natrium-sulfinat 112 als farbloses Pulver ausgefällt werden.



Die Konstitutionsermittlung von 112 gelingt aufgrund der spektralen Daten (Tabelle 27). Im ^{1}H-NMR-Spektrum erscheinen zwei Signale vinylischer Protonen bei 6.28 δ und 5.63 δ . Das strukturierte Quartett bei 4.65 δ ist den beiden Methinprotonen zuzuordnen. 112 kann nicht aus protischen Lösungsmitteln umkristallisiert, sondern nur aus Methylenchlorid mit Ether umgefällt werden. Berücksichtigt man pro Molekül 112 0.25 Moleküle Methylenchlorid, so erhält man befriedigende Analysenwerte.

112 kann deshalb nicht umkristallisiert werden, da es unter Protonenkatalyse cyclisiert. Behandelt man es nämlich mit wässrigem Ethanol, so entsteht das cyclische Sulfon 113 (Tabelle 27). Im IR-Spektrum von 113 erscheint die Ketonbande bei 1680 cm^{-1}, wie es für Aryl-alkylketone charakteristisch ist.

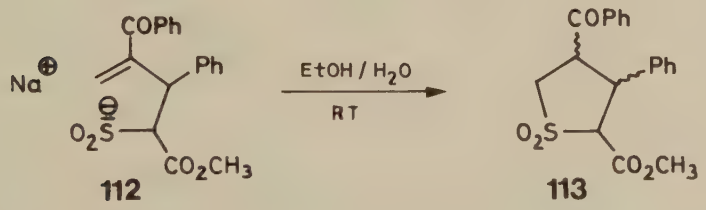
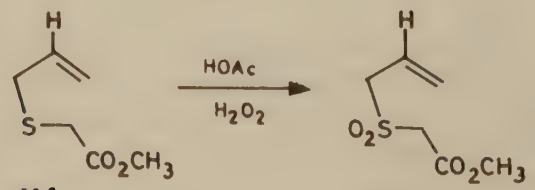


Tabelle 27 Spektroskopische Daten von 112 und 113

Verb.	IR (cm^{-1}) KBr	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ	
112	1702 1654 1272 1057	3.47 (s, 3H) 4.25-5.06 (m, 2H) 5.63 (s, 1H) 6.28 (s, 1H) 6.90-7.80 (m, 10H)	
113	1736 1680 1323 1262 1227	3.45-3.65 (m, 3H) 3.50;3.86 (2s, 3H) 4.24-4.55 (m, 2H) 7.16-7.94 (m, 10H)	$\underline{CH}CO_2CH_3$; $\underline{CH}COPh$

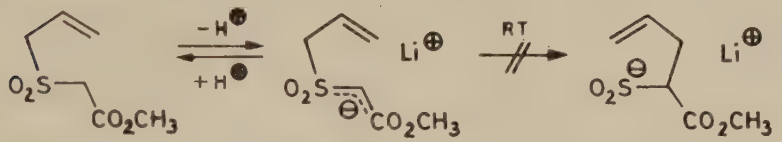
4.3. Umsetzungen mit 2-Allylsulfonyl-essigsäuremethylester (115)

Allyl-alkylsulfone ohne Ketogruppe im Allylteil besitzen nicht mehr die Möglichkeit zur intramolekularen Aldolkondensation. Sie sollten bei Behandlung mit Basen stets Umlagerungsprodukte liefern.
Zur Überprüfung dieser Frage eignet sich das Sulfon 115. Die Oxidation von (2-Allylthio)-essigsäuremethylester (114) zu 115 gelingt mit Wasserstoffperoxid in Eisessig[97] (spektrale Daten siehe Tabelle 28).



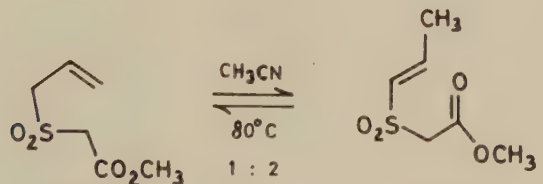
114 **115**

Läßt man Lithiumdiisopropylamid auf 115 einwirken, so entsteht sofort ein farbloser Niederschlag, wobei anzunehmen ist, daß es sich dabei um 116 handelt.
Die Umsetzung von 116 mit Säure liefert nämlich in 80 % Ausbeute das Ausgangsprodukt zurück, 117 wird hingegen nicht gefunden.



115 116 117

Daraus ist zu schließen, daß 116 bei Raumtemperatur nicht in 117 umlagert.
Behandelt man 115 hingegen mit Hünigbase in siedendem Acetonitril, so isomerisiert es teilweise zum Vinylsulfon 118.
Den spektroskopischen Daten ist zu entnehmen, daß im Gleichgewicht ca. 35 % 115 und 65 % 118 vorliegen (siehe Tabelle 28).



115 118

Normalerweise sind bei Allyl-alkyl-sulfonen die β,γ-ungesättigten Isomeren bevorzugt[97]. Die Ausbildung einer Sechsringstruktur, in der der Carbonylsauerstoff mit der polarisierten C=C-Doppelbindung (Michaelsystem) assoziiert ist, könnte die Ursache für die Stabilisierung von 118 sein.

Tabelle 28 Spektroskopische Daten von 115 und 115/118

Verb.	IR (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		J (Hz)
115	1742 1326 1138 1114	3.83 4.00 4.04 5.30-6.40	(s, 3H) (d, 2H) (s, 2H) (m, 3H)	5
115/118		2.02 3.84 4.04 5.30-6.06 6.30-7.30	d s s m m	6.4

II. Untersuchungen zu Hetero-Cope-Umlagerungen

Allgemeines

Seit den Arbeiten von Claisen aus dem Jahr 1912 über die Umlagerung von Allyl-aryl-ethern in o-Allylphenole ist eine Vielzahl von Publikationen über Claisen- und verwandte Umlagerungen, sog. Hetero-Cope-Umlagerungen erschienen. Eine Vorstellung von der Anwendungsbreite dieser [3.3]-sigmatropen Reaktionen vermittelt das allgemeine Schema und die Tabelle 29:

Schema 5

Tabelle 29

a	b	c	R	Lit.
O	C	CR_2	R^a, OR, NR_2	16-19, 98, 99
O	C	NR	CCl_3	100
O	C	O	CF_3	101
O,S	C	S	SR, NR_2	102
NR	C	CR_2	R^a	27, 98
CR_2	C	NR	OCH_3	103
S	C	CR_2	R^a, SR	104, 105
SO	N	CR_2		106
CR_2	N	CR_2		107
NR_2	C	CR_2	H	108

a) R = H, Alkyl, Aryl

Mechanistisch bemerkenswert in der langen Reihe von Hetero-Cope-Umlagerungen ist der Nachweis cyclischer Zwischenstufen bei der Thia-Cope-Umlagerung von S-Allyl-keten-S,N-acetalen[24] und bei der kationischen 2-Aza-Cope-Umlagerung von 1-Allyl-1,2-dihydroisochinolinen[109]. Die synthetische Bedeutung thermischer Aza-Cope-Umlagerungen ist verglichen mit der von Oxa- und Thia-Cope-Umlagerungen relativ gering. Die Ursache dafür liegt in der meist um 100-150°C höheren Reaktionstemperatur, die zu Zersetzungen Anlaß gibt. Während z.B. die Claisen-Umlagerung von Allyl-arylethern bei ca. 150-170°C mit ausreichender Geschwindigkeit und guten Ausbeuten abläuft[98], sind zur Umlagerung von N-Allyl-N-methyl-anilinen 300-330°C erforderlich[27].

5. [3.3] -sigmatrope Umlagerungen von 3-Aza-1,5-hexadienen

5.1. Allgemeines

Die N-Allyl-enamine 119 lagern sich bei 170°C in die Imine 120 um[110]. Die Einführung einer Dimethylaminogruppe in 119 hat keine Erniedrigung, sondern im Gegenteil eine Erhöhung der Umlagerungstemperatur zur Folge: Die Endiamine 121 lagern sich erst bei 280°C in die Amidine 122 um[111].

R = H: **119 → 120**

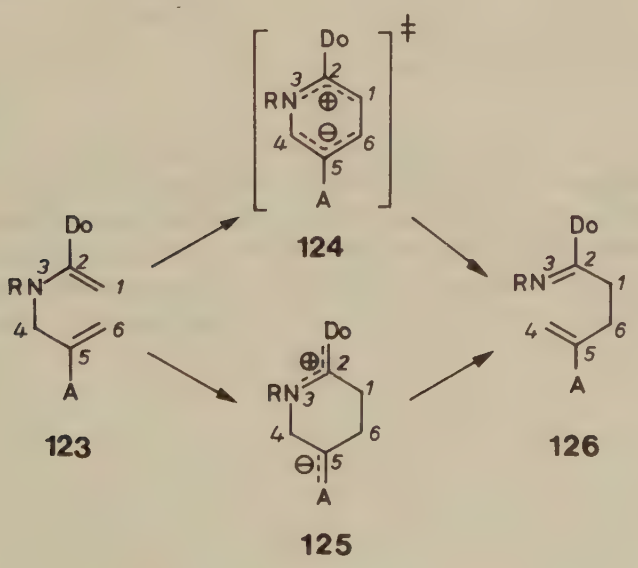
R = $N(CH_3)_2$: **121 → 122**

Bemerkenswert ist, daß Claisen-Umlagerungen von Verbindungen, die dem Typ 121 entsprechen, z.T. schon bei Raumtemperatur ablaufen[19].

Zu erwähnen ist, daß Aza-Cope-Reaktionen durch Lewis-Säuren stark beschleunigt werden[112].

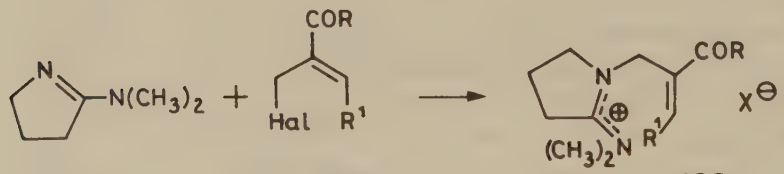
Eine theoretische Arbeit[113], deren Grundlage die Konfigurationswechselwirkungsanalyse ist, führt zur Voraussage, daß die Geschwindigkeit pericyclischer Reaktionen (z.B. auch [3.3]-sigmatroper Verschiebungen) um so größer ist, je "polarer" die Reaktion ist. Eine erhebliche Polaritätssteigerung im System 121 sollte man durch die Einführung eines Akzeptorrestes in Position 5 erreichen können.
Im Folgenden soll daher der Frage nachgegangen werden, in welchem Ausmaß in den Systemen 123 die Kombination von Donorresten an C-2 und Akzeptorresten an C-5 die Geschwindigkeit der Aza-Cope-Umlagerung beeinflußt. Es bestehen zwei mechanistische Möglichkeiten für die Bildung von 126 aus 123: Die Reaktion kann entweder konzertiert über einen polaren Übergangszustand 124 oder zweistufig über eine dipolare Zwischenstufe 125 verlaufen. Falls für den dipolaren Weg die Bildung von 125 geschwindigkeitsbestimmend ist, sollte man für beide Wege im Vergleich zur Umlagerung von 121 in 122 eine erhebliche Beschleunigung erwarten dürfen (Schema 6).

Schema 6



5.2. 1-(2-Akzeptor-allyl)-2-dimethylamino-2-pyrroline

Will man als Donorrest in 123 eine Dialkylaminogruppe verwenden, so stellen N-Allyl-amidiniumsalze geeignete Vorstufen zur Herstellung umlagerungsfähiger 3-Aza-1,5-hexadiene dar. Die Umsetzung von 2-Dimethylamino-1-pyrrolin (127)[114] mit den Allylhalogeniden 15a, 16 und 24a liefert die farblosen, z.T. stark hygroskopischen Pyrrolidiniumsalze 128 in befriedigenden Ausbeuten. 128b,d wurden in die nicht mehr hygroskopischen Perchlorate 128c und e übergeführt (spektroskopische Daten siehe Tabelle 30).



127 15a,16,24a 128

a : X = Br

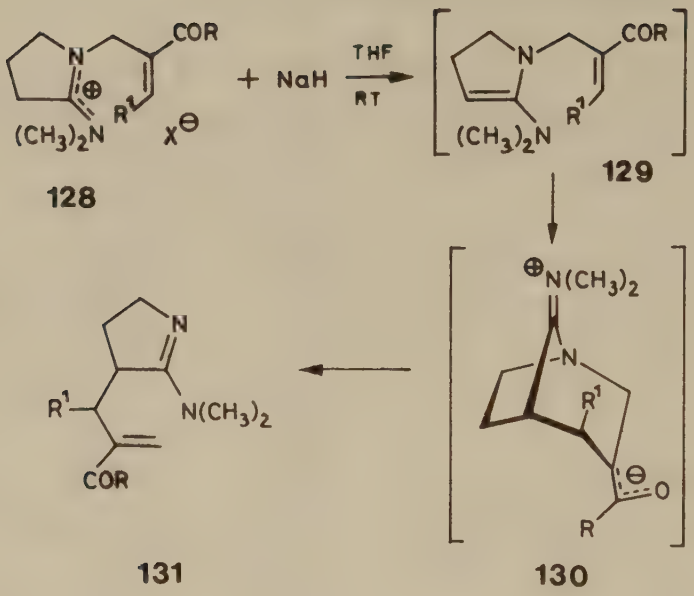
c,e : X = ClO_4

Charakteristisch in den IR-Spektren von 128 ist die Lage der C=N-Bande bei ca. 1650 cm^{-1}. Die ^1H-NMR-Spektren zeigen die Signale allylischer Protonen bei 4.64-4.84 δ. Die Signale der Protonen der Dimethylaminogruppe erscheinen stets als Singulett, lassen also keine Rotationshinderung der Dimethylaminogruppe erkennen.

Tabelle 30 Spektroskopische Daten der Pyrrolidiniumsalze 128

128	R	R^1	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		J (Hz)
a	OCH_3	H	1730 1658	2.10-2.55 3.20-3.55 3.40 3.78-4.08 3.84 4.64 6.31 6.58	(m, 2H) (m, 2H) (s, 6H) (m, 2H) (s, 3H) (s, 2H) (s, 1H) (s, 1H)	
c	OCH_3	Ph	1719 1657	2.15 2.93 3.35 3.54 3.87 4.84 7.45 8.07	(q, 2H) (t, 2H) (s, 6H) (t, 2H) (s, 3H) (s, 2H) (s, 5H) (s, 1H)	7.4 7.4 7.4
e	Ph	H	1663 1643	2.04-2.57 3.10-3.50 3.48 4.03 4.84 6.07 6.65 7.44-7.94	(m, 2H) (m, 2H) (s, 6H) (t, 2H) (s, 2H) (s, 1H) (s, 1H) (m, 5H)	 7.3

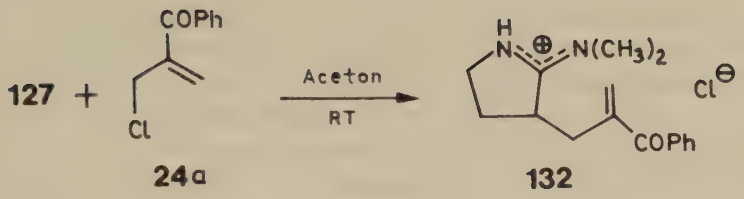
Behandelt man Suspensionen von 128 in Tetrahydrofuran mit Natriumhydrid, so erhält man die Amidine 131 in ausgezeichneten Ausbeuten (spektrale Daten siehe Tabelle 31). Die Keten-N,N-acetale 129 konnten in keinem Fall isoliert oder spektroskopisch nachgewiesen werden.



Die Tatsache, daß die 3-Aza-1,5-hexadiene 129 schon bei Raumtemperatur in 131 umlagern, während bei Systemen ohne Akzeptorreste Temperaturen von 200-250°C benötigt werden (siehe Abschnitt 5.1.), dokumentiert den starken Donor/Akzeptor-Einfluß. Obgleich es keinen direkten Hinweis für das Auftreten des Dipols 130 als Zwischenstufe gibt, ist die Umlagerung von 129 in 131 hier zweistufig formuliert, da bei entsprechenden Thia-Cope-Umlagerungen Dipole als Zwischenstufen nachgewiesen worden sind[24].

Die Isolierung von 131b (R^1=Phenyl) bei der Umsetzung von 128b als einzigem Produkt bestätigt im übrigen, daß ausschließlich eine [3.3]-sigmatrope Umlagerung und keine [1.3]-Umlagerung stattgefunden hat.

Läßt man 24a mit 127 in Aceton bei Raumtemperatur reagieren, so erhält man nicht 128c, sondern direkt das Umlagerungsprodukt 132 (spektrale Daten siehe Tabelle 31). 132 ist das Hydrochlorid von 131c.



24a 132

Tabelle 31 Spektroskopische Daten von 131 und 132

Verb.	R	R^1	IR (Film) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ	
131a	OCH_3	H	1719 1610 1440 1401	1.69-3.10 (m, 5H) 3.02 (s, 6H) 3.48-3.80 (m, 2H) 3.84 (s, 3H) 5.64 (s, 1H) 6.27 (s, 1H)	CH_2N
131b	OCH_3	Ph	1718 1644	1.74-2.30 (m, 2H) 2.85-3.40 (m, 3H) 2.97 (s, 6H) 3.30 (s, 3H) 4.26 (mc, 1H) 5.78 (s, 1H) 6.44 (s, 1H) 7.17 (mc, 5H)	CHPh
131c	Ph	H	1657 1613 1447	1.70-2.50 (m, 3H) 2.46-2.90 (m, 2H) 3.03 (s, 6H) 3.72 (t, 2H) 5.77 (s, 1H) 5.98 (s, 1H) 7.40-7.90 (m, 5H)	CH_2N
132	—	—	3030 1681 1655 1643	1.97-3.52 (m, 5H) 3.47 (s, 6H) 3.70-4.05 (m, 2H) 6.02 (s, 1H) 6.33 (s, 1H) 7.43-7.82 (m, 5H) 11.90-12.50 (m, 1H)	CH_2NH NH

In der Einleitung war gezeigt worden, daß die Verbindungen 121 langsamer umlagern als 119. Im Hinblick auf die sehr rasche Umlagerung von 129 stellt sich die Frage, wie sich eine entsprechende Verbindung ohne den Acylrest verhalten würde. Die Deprotonierung von 133 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 32) mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran liefert die berechnete Menge Wasserstoff. Das Reaktionsprodukt zersetzt sich jedoch beim Abdampfen des Lösungsmittels trotz Luftausschluß sehr schnell; es wird nur ein undefiniertes (polymeres) Öl erhalten. Man kann dies als einen Hinweis für das Vorliegen von 134 werten: 135 sollte nicht zersetzlich sein; von 2-Pyrrolinen ist aber bekannt, daß sie sehr leicht polymerisieren[115]. Wenn also 134 gebildet worden ist und sich nicht in 135 umlagert, dann zeigt das den stark beschleunigenden Einfluß von Akzeptoren an C-5 auf die Umlagerung von 134.

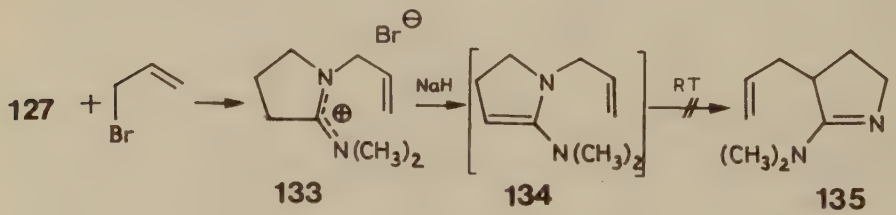


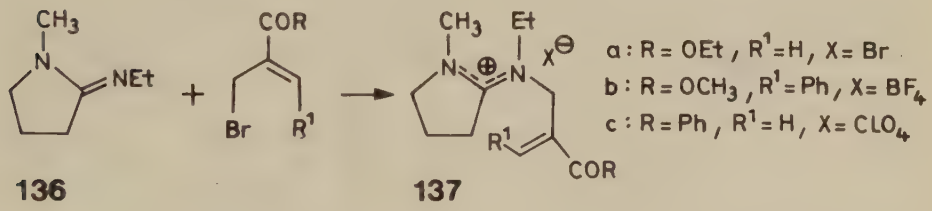
Tabelle 32 Spektroskopische Daten von 133

IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		J (Hz)	
1650	1.93.2.55	(m, 2H)		
	3.17-4.15	(m, 8H)		
	3.44	(s,		
	3.92	(t, 2H)	7.0	
	4.45	(d, 2H)	2.5	CH_2CH
	5.10-6.36	(m, 3H)		

5.3. 2-(2-Akzeptor-allyl-ethyl)-amino-2-pyrroline

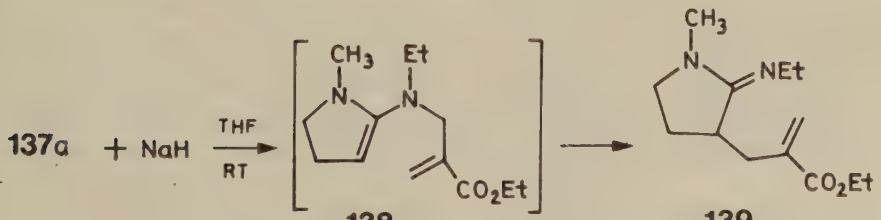
5.3.1. Synthese der Salze 137 und Umsetzung mit Basen

Im bicyclischen 1.4-Dipol 130 kann nur die Dimethylaminogruppe zur Stabilisierung der positiven Ladung beitragen, nicht jedoch das freie Elektronenpaar am N-1, da es orthogonal zum p-Orbital am C-8 steht. Es ist deshalb zu fragen, ob 3-Aza-1,5-hexadiene, bei denen auch das N-3 zur Stabilisierung der positiven Ladung beiträgt, ein von 129 abweichendes Verhalten zeigen.
Durch Umsetzung von 2-Ethylimino-1-methyl-pyrrolidin (136) mit den Allylbromiden 15b, 16 und 24b erhält man die z.T. stark hygroskopischen Amidiniumsalze 137 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 33).



136 **137**

Mit Natriumhydrid resultiert aus 137a in fast quantitativer Ausbeute das Pyrrolidinderivat 139 als farbloses Öl (spektroskopische Daten siehe Tabelle 33).



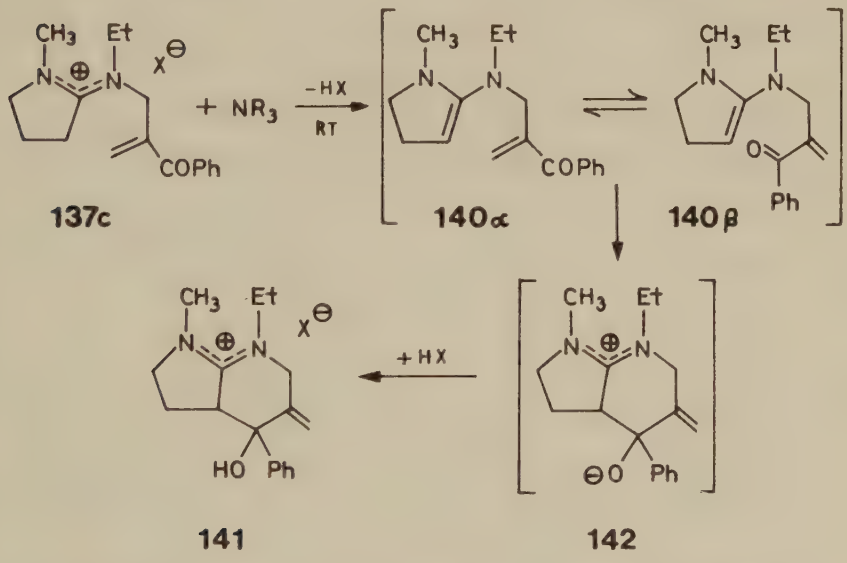
138 **139**

Offenbar ist aus 137a zunächst das Keten-aminal 138 entstanden, das sich dann in 139 umgelagert hat. Bemerkenswert ist erneut die große Geschwindigkeit der 3-Aza-Cope-Umlagerung von 138, das in der Reaktionslösung spektroskopisch nicht nachgewiesen werden kann.

Tabelle 33 Spektroskopische Daten von 137 und 139

Verb.	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		J (Hz)	
137a	1726	1.34	(t, 3H)	7.2	
	1653	1.40	(t, 3H)	7.3	
	1260	2.03-2.68	(m, 2H)		$CH_2\underline{CH_2}CH_2$
		3.42	(s, 3H)		
	($CHCl_3$)	3.26-4.36	(m, 8H)		
		4.45	(s, 2H)		Allyl
		6.37	(s, 1H)		
		6.57	(s, 1H)		
137b	1704	0.94	(t, 3H)	7.0	
	1647	1.75-2.51	(m, 2H)		$CH_2\underline{CH_2}CH_2$
	1254	2.83-4.12	(m, 6H)		
		3.33	(s, 3H)		
		3.85	(s, 3H)		
		4.66	(s, 2H)		Allyl
		7.41	(s, 5H)		
		8.06	(s, 1H)		
137c	1654	1.38	(t, 3H)	7.0	
	1645	1.30-2.50	(m, 2H)		$CH_2\underline{CH_2}CH_2$
	1624	2.95-4.16	(m, 6H)		
		3.37	(s, 3H)		
		4.60	(s, 2H)		Allyl
		6.11	(s, 1H)		
		6.40	(s, 1H)		
		7.38-7.94	(m, 5H)		
139	1717	1.20	(t, 3H)	7.3	
	1657	1.30	(t, 3H)	7.3	
	1648	1.57-3.32	(m, 2H)		
		2.75-3.25	(m, 5H)		
	(Film)	2.85	(s, 3H)		
		3.44	(q, 2H)	7.3	
		4.27	(q, 2H)	7.3	
		5.60	(s, 1H)		
		6.32	(s, 1H)		

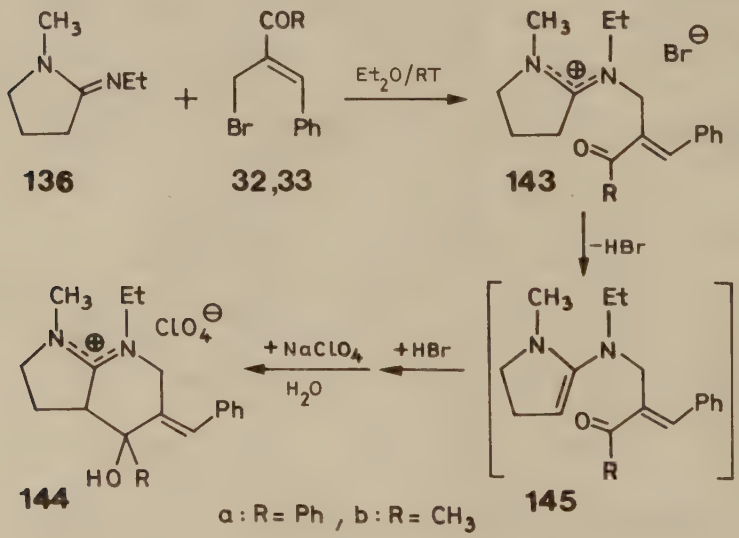
Das Salz 137c verhält sich gegenüber Basen anders als 137a. Wird eine Lösung von 137c in wasserfreiem Aceton mit Hünigbase versetzt, so scheidet sich allmählich ein farbloser Feststoff ab, der die gleiche Zusammensetzung hat wie das Ausgangsprodukt. Das IR-Spektrum zeigt eine C=N-Bande bei 1668 cm^{-1} und eine OH-Bande bei 3165 cm^{-1}. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt Signale vinylischer Protonen bei 4.75 δ und 5.20 δ, jedoch keine Akzeptoraufspaltung der Phenylprotonensignale. Diese Daten lassen auf das Vorliegen von 141 schließen (spektroskopische Daten siehe Tabelle 34).



Die Entstehung von 141 aus 137c dürfte so zu erklären sein, daß das durch Chlorwasserstoff-Abspaltung aus 137c gebildete sehr reaktive Keten-N,N-acetal 140ß im Sinne einer intramolekularen Aldoladdition zu 142 cyclisiert und dieses dann zu 141 protoniert wird.
Diese Reaktion scheint nicht mehr reversibel zu sein, denn auch bei längerer Reaktionsdauer ist kein Cope-Umlagerungsprodukt von 140 nachzuweisen.

5.3.2. Reaktion von 2-Ethylimino-1-methyl-pyrrolidin (136) mit den α-Brommethyl-vinylketonen 32 und 33.

Andere Reaktionsverläufe als bisher beschrieben treten auf, wenn man die Ketone 32 oder 33 mit 136 umsetzt. Dabei entstehen Produktgemische, aus denen keine definierten Verbindungen isoliert werden können. Versetzt man diese Gemische jedoch mit Hünigbase, so scheiden sich kristalline Feststoffe ab, die sich schlecht umkristallisieren lassen. Durch Zugabe von Natriumperchlorat werden sie in neue Salze (Perchlorate) umgewandelt. Aufgrund der spektralen Daten (siehe Tabelle 34) handelt es sich um die Amidiniumsalze 144.



Die IR-Spektren von 144 zeigen OH-Banden im Bereich von 3450 cm^{-1}. Im ^{1}H-NMR-Spektrum erscheint das Signal des vinylischen Protons als breites Singulett bei 6.30 δ (144a) bzw. 6.82 δ (144b).

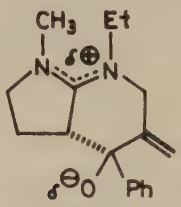
Der Unterschied zwischen 137c und 143 besteht offensichtlich darin, daß 136 hier bereits als Base wirkt und ein Teil von 143 deprotoniert wird. Dadurch entsteht ein Gemisch aus 143 und 144. Erst die Zugabe von Hünigbase bewirkt, daß 143 vollständig in 144 übergeführt wird.

Tabelle 34 Spektroskopische Daten der Salze 141 und 144

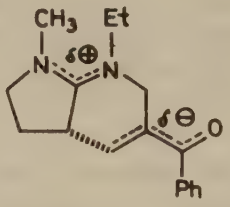
Verb.	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		J (Hz)	
141	3165 1668 1513	1.46 1.66-2.65 3.47 3.62-4.15 4.53 4.75 5.20 6.45 7.20-7.78	(t, 3H) (m, 2H) (s, 3H) (m, 5H) (s, 2H) (s, 1H) (s, 1H) (s, 1H) (m, 5H)	7.3	 CH_2CH_2N Allyl OH
144a	3445 1675 1443	1.38 1.65-2.50 3.44 3.00-4.28 4.75 5.62 6.30 7.10-7.88	(t, 3H) (m, 2H) (s, 3H) (m, 5H) (s, 2H) (s, 1H) (s, 1H) (m, 10H)	7.4	 CH_2CH_2N Allyl OH
		$CDCl_3$/DMSO-D_6			
144b	3460 1672 1640 1514	1.31 1.54 1.97-2.46 3.77 3.00-4.07 4.42 5.50 6.82 7.13-7.60	(t, 3H) (s, 3H) (m, 2H) (s, 3H) (m, 5H) (s, 2H) (s, 1H) (s, 1H) (m, 5H)	7.5	 CH_3 Allyl OH

Die Tatsache, daß 3-Aza-1,5-hexadiene der Struktur 140 und 145 im Gegensatz zu 129 im Sinne einer Aldoladdition reagieren, ist nicht ohne weiteres zu erklären. Vergleicht man den Übergangszustand 140β der Umsetzung von 137c zu 141 mit 140ε zu einem Cope-Umlagerungsprodukt, dann erkennt man, daß in beiden

Fällen eine gute Stabilisierung der sich entwickelnden positiven Partialladung am ß-C-Atom möglich ist:



140 δ



140 ε

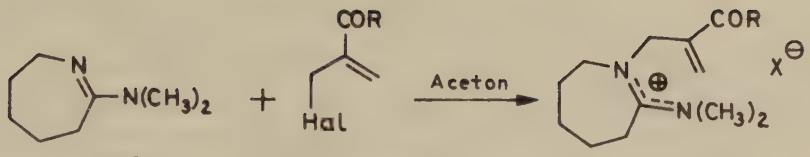
Wenn also nur 141 gebildet wird, so ist das eigentlich nur so zu verstehen, daß am ß-C des Keten-aminals eine relativ große Ladungsdichte herrscht, und deshalb der ladungskontrollierte Angriff an der Carbonylgruppe im Vordergrund steht. Das unterschiedliche Verhalten von 129 gründet sich in diesem Sinne, wie schon auf Seite 75 erwähnt, darauf, daß im Übergangszustand nur eine Aminogruppe wirksam sein kann und sich deshalb die Ladungskontrolle schwächer auswirkt.

5.4. [3.3]-sigmatrope Umlagerung von 2-donorsubstituierten 1-Allyl-4,5,6,7-tetrahydro-2-azepinen

Die in den Kapiteln 5.2. und 5.3. beschriebenen Umsetzungen wurden mit 5-Ring-Systemen durchgeführt. Um neben den elektronischen Donor/Akzeptor-Effekten auch den Einfluß der Ringgröße zu erfassen, wurde das 4,5,6,7-Tetrahydro-2-azepinsystem - auch wegen seiner allgemein guten Zugänglichkeit - in die Untersuchungen einbezogen.

5.4.1. 2-Dimethylamino-4,5,6,7-tetrahydro-azepine

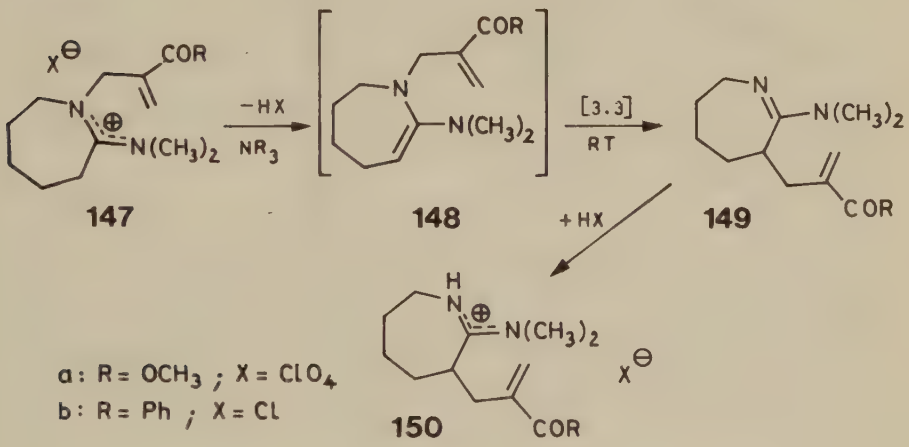
Setzt man 15a und 24a in Aceton mit 146[114] um, so erhält man die Salze 147 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 35, S.80).



146 15a, 24a 147

a : R = OCH_3 ; X = ClO_4
b : R = Ph ; X = Cl

Versetzt man Lösungen von 147 mit tertiären Aminen, so gelangt man zu den Amidiniumsalzen 150 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 35).



147 148 149

a: R = OCH_3 ; X = ClO_4
b: R = Ph ; X = Cl

150

Die Umlagerung von 147a verläuft erst in siedendem Acetonitril, diejenige von 147b schon bei Raumtemperatur. Aldoladditionsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.
Führt man die Deprotonierung von 147b mit Natriumhydrid durch, so entsteht fast quantitativ das Amidin 149b (spektroskopische Daten siehe Tabelle 35). 149b erhält man auch bei der Umsetzung von 150b mit Natriumhydrid.

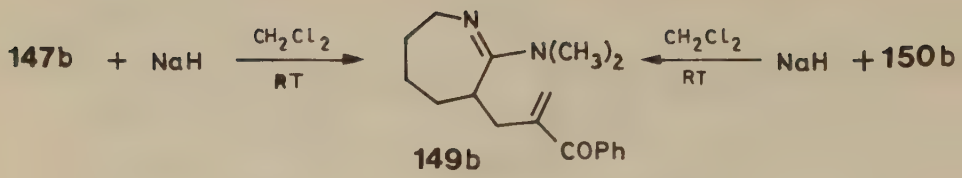
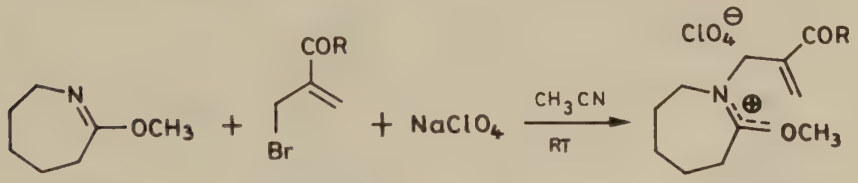


Tabelle 35 Spektroskopische Daten von 147, 149b und 150

Verb.	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR (D_6-DMSO) δ		J (Hz)	
147a	1721 1618 1441 1305	1.70 2.85-3.73 3.28 3.83 4.42 6.10 6.35	(mc, 6H) (m, 4H) (s, 6H) (s, 3H) (s, 2H) (s, 1H) (s, 1H)		$N(CH_3)_2$ Allyl
147b	1660 1609 1470	1.79 2.87-4.00 3.40 4.63 6.15 6.83 7.50-7.93	(mc, 6H) (m, 4H) (s, 6H) (s, 2H) (s, 1H) (s, 1H) (m, 5H)		$N(CH_3)_2$ Allyl
149b	1655 1619 (Film)	1.69 2.60-3.90 2.84 5.75 6.02 7.30-7.97 ($CDCl_3$)	(mc, 6H) (m, 5H) (s, 6H) (s, 1H) (s, 1H) (m, 5H)		$N(CH_3)_2$
150b	3350 1653 1636	1.84 2.74-4.00 3.30 5.93 6.25 7.30-8.04	(mc, 6H) (m, 5H) (d, 6H) (s, 1H) (s, 1H) (m, 6H)	9.0	Ph ; NH
150a	3340 1700 1633	1.84 2.78 3.30 3.40-3.90 3.85 5.87 6.36 7.70	(mc, 6H) (d, 2H) (d, 6H) (m, 3H) (s, 3H) (s, 1H) (s, 1H) (mc, 1H)	7.8 9.5	$N(CH_3)_2$ NH

5.4.2. 2-Methoxy-4,5,6,7-tetrahydro-azepine

Die Variation des Donorrestes in 148 sollte Informationen darüber liefern, inwieweit die Stabilisierung der positiven Ladung am C-2 in Strukturen des Typs 125 die [3.3]-Umlagerung beeinflußt. Ausgehend vom O-Methyl-caprolactim 151[116] können durch Umsetzung mit den Allylhalogeniden 15a und 24b in Gegenwart von wasserfreiem Natriumperchlorat in absolutem Acetonitril die Salze 152 synthetisiert werden (spektroskopische Daten siehe Tabelle 36).

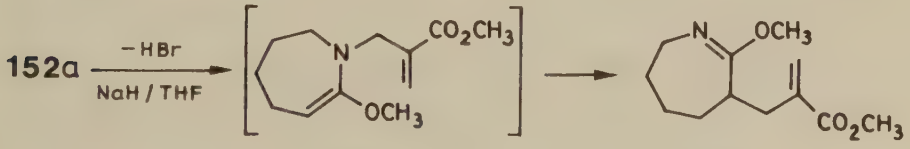


151 15a,24b

a: R = OCH_3
b: R = Ph

152

Die Einwirkung von Natriumhydrid auf 152a liefert in geringer Ausbeute den Imidsäureester 154 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 36). Bei der analogen Umsetzung von 152b entstand ein öliges Produkt, das sich jedoch bei der Destillation zersetzte. Setzt man Hünigbase zur Deprotonierung ein, so kommt es ausschließlich zur Entmethylierung von 152.



153 154

Die Entstehung von 154 erklärt sich ebenso wie die von 149b aus 147b (siehe Abschnitt 5.4.1., S.79). Auch mit dem im Vergleich zur Dimethylaminogruppe in 148 schwächeren Donorrest Methoxy in 153 ist das 3-Aza-hexadien noch nicht isolierbar, sondern lagert rasch in 154 um.

Tabelle 36 Spektroskopische Daten von 152 und 154

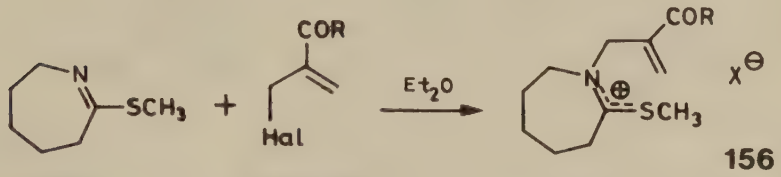
Verb.	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		
152a	1718 1648	1.60-2.08 3.03-3.43 3.77-4.10 3.84 4.41 4.59 6.10 6.58	(m, 6H) (m, 2H) (m, 2H) (s, 3H) (s, 3H) (s, 2H) (s, 1H) (s, 1H)	 CH_2N OCH_3 Allyl
152b	1647 1626	1.60-1.98 2.97-3.35 3.74-4.05 4.35 4.64 6.06 6.37 7.36-7.87	(m, 6H) (m, 2H) (m, 2H) (s, 3H) (s, 2H) (s, 1H) (s, 1H) (m, 5H)	 CH_2N Allyl
154	1715 1635	1.74 2.60-3.90 3.53 3.77 5.67 6.27	(mc,6H) (m, 5H) (s, 3H) (s, 3H) (s, 1H) (s, 1H)	 CH_2N ; CH-CH_2 CO_2CH_3

5.4.3. 2-Methylthio-4,5,6,7-tetrahydro-azepine

In allen bisher untersuchten Systemen (siehe Abschnitt 5.2. bis 5.4.2.) vom Typ 123 läuft die [3.3]-sigmatrope Reaktion so rasch ab, daß in keinem Fall die Ausgangssysteme (3-Aza-Hexadiene), sondern nur Umlagerungsprodukte isoliert werden können. Die Aza-diene sollten aber isolierbar werden, wenn man einen schwächeren Donorrest als die Dialkylamino- oder Methoxygruppe

verwendet. Ein solch schwächerer Donor könnte die Methylthiogruppe sein, deren σ -Konstante 0.00 beträgt (zum Vergleich Methoxy: -0.27)[117].

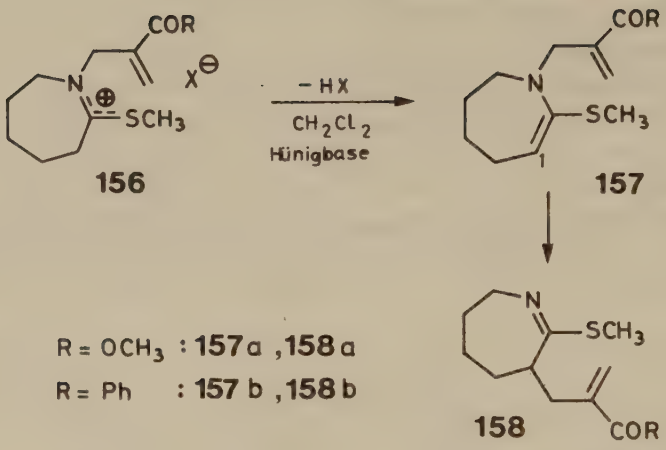
Die Einwirkung von 15a und 24a auf S-Methyl-thio-caprolactam (115)[118] führt zu den stark hygroskopischen Salzen 156. 156b ist mit dem Hydrochlorid von 155 verunreinigt und kann erst nach Überführung in das Perchloratsalz 156c und mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Essigester/Ether rein erhalten werden (spektroskopische Daten von 156a und c siehe Tabelle 37).



155 15a, 24a 156

a : R = OCH_3 ; X = Br
b : R = Ph ; X = Cl
c : R = Ph ; X = ClO_4

Die Deprotonierungen von 156 verlaufen im gewünschten Sinne: Läßt man Hünigbase auf 156 einwirken, so ist zwar das Keten-S,N-acetal 157b nur im ^{1}H-NMR-Spektrum nachweisbar und lagert sich innerhalb von drei Stunden in 158b um, 157a ist jedoch bei genügender Reinheit der Ausgangssubstanzen als analysenreines, gelbes Öl zu erhalten, das bei -40°C unverändert längere Zeit aufbewahrt werden kann. Die Umlagerung von 157a in 158a erfolgt erst bei 80°C in siedendem Benzol innerhalb von 20 h oder bei Raumtemperatur im Verlauf von 30 Tagen. Die spektralen Daten von 157a und 158 sind in Tabelle 37 aufgeführt.



R = OCH_3 : 157a , 158a

R = Ph : 157 b , 158 b

Die Verbindungen 158, gelbe, unangenehm riechende Öle, sind wie 157a nur unter teilweiser Zersetzung im Vakuum destillierbar.

Die Konstitution von 157a folgt eindeutig aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum. Das Signal des vinylischen Protons 1-H erscheint als Triplett bei 4.90 δ.

Die IR-Spektren der Thioimidsäureester 158 zeigen typische C=N-Banden[119].

Tabelle 37 Spektroskopische Daten von 156a und c, 157a und 158

Verb.	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ	
156a	1711 1585	1.90 (mc, 6H) 3.04 (s, 3H) 3.58 (mc, 2H) 3.90 (s, 3H) 4.40 (mc, 2H) 4.98 (s, 2H) 6.60 (s, 1H) 6.72 (s, 1H)	 CH_2N Allyl
156c	1652 1596 1580	1.74 (mc, 6H) 2.88 (s, 3H) 3.32 (mc, 2H) 4.18 (mc, 2H) 4.96 (s, 2H) 6.18 (s, 1H) 6.49 (s, 1H) 7.42-7.97 (m, 5H)	 CH_2N Allyl
157a	1719 1647 (Film)	1.37-1.75 (m, 4H) 1.95-2.20 (m, 2H) 2.12 (s, 3H) 3.00-3.30 (m, 2H) 3.80 (s, 3H) 4.09 (s, 2H) 4.90 (t, 1H) 5.80 (s, 1H) 6.27 (s, 1H)	 SCH_3 CH_2N Allyl (J=5.5Hz)
158a	1718 1632 (Film)	1.67 (mc, 6H) 2.13 (s, 3H) 2.30-2.85 (m, 3H) 3.10-3.50 (m, 2H) 3.74 (s, 3H) 5.64 (s, 1H) 6.26 (s, 1H)	 SCH_3 CO_2CH_3
158b	1654 1632 (Film)	1.30-1.54 (m, 6H) 2.10;2.26 (2s, 3H) 2.15-2.60 (m, 3H) 3.01-3.50 (m, 2H) 5.73 (s, 1H) 6.00 (s, 1H) 7.26-7.90 (m, 5H)	 SCH_3 CH_2-N

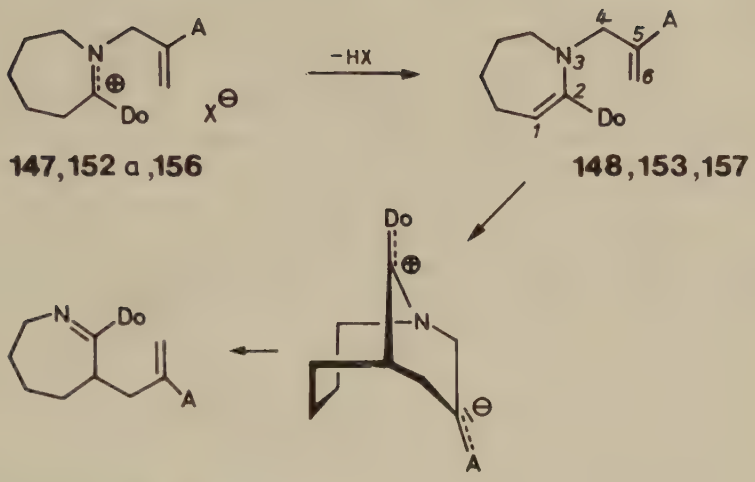
5.4.4. Vergleich der relativen Umlagerungsgeschwindigkeiten von 148, 153 und 157

Die bisher beschriebenen Umsetzungen mit Caprolactamderivaten wurden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Wenn man die Salze 147, 152a und 156 in Dimethylsulfoxid mit Kalium-tert-butylat versetzt, so sieht man zunächst nur die ^{1}H-NMR-Spektren der Hexadiene 148, 153 und 157. Ihre Veränderung läßt sich dann messen. Die charakteristischen ^{1}H-NMR-spektroskopischen Daten von 148, 153 und 157 sind zusammen mit den Halbwertszeiten und den relativen Umlagerungsgeschwindigkeiten in Tabelle 38 aufgeführt. Die Werte von $t_{1/2}$ sind durch die ^{1}H-NMR-spektroskopische Bestimmung mit einem Fehler von ca. 10-15 % behaftet.

Tabelle 38 Vergleich aller untersuchten Tetrahydroazepinderivate(Meßtemperatur: 22 °C).

Verb.	A	Do	H-Atome an	Charakteristische ^{1}H-NMR-Daten	$t_{1/2}$ [min]	k_{rel}
157a	CO_2CH_3	SCH_3	C-6 C-4 C-1	6.12;5.75 (2s) 4.10 (s) 4.90 (t)	5400	1
157b	COPh	SCH_3	C-6 C-4 C-1	6.05;5.65 (2s) 4.20 (s) 5.00 (t)	60	90
153	CO_2CH_3	OCH_3	C-6 C-4 C-1	6.22;5.64 (2s) 4.15 (s) 4.56 (m)	180	30
148a	CO_2CH_3	$N(CH_3)_2$	C-6 C-4	6.10;5.76 (2s) 3.87 (s)	110	49
148b	COPh	$N(CH_3)_2$	C-6 C-4 C-1	6.00;5.61 (2s) 4.00 (s) 4.55 (t)	3	1800

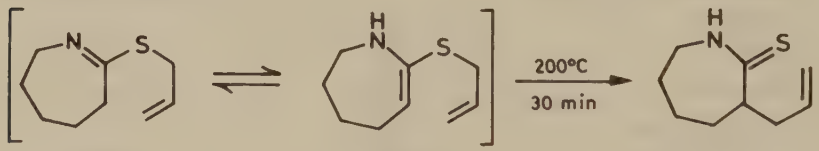
Die k_{rel}-Werte in Tabelle 38 geben den Einfluß von Donor- und Akzeptorstärke auf die Geschwindigkeit der sigmatropen Umlagerung von 3-Aza-1,5-dienen wieder (vgl. Schema S. 87).



Die Verbindung 157a mit dem schwächsten Donor, der Methylthiogruppe, ist als einziges Hexadien isolierbar. Bei gleichem Akzeptorrest nimmt k_{rel} mit steigender Donorstärke zu, während bei gleichem Donorrest stets das System mit dem besseren Akzeptor den größeren Wert von k_{rel} besitzt. Diese Abstufung und die Tatsache, daß die Systeme 148, 153 und 157 alle im Vergleich zu 121, das keinen Akzeptorsubstituenten an C-5 hat, sehr viel schneller umlagern, macht das Auftreten einer dipolaren Zwischenstufe 159 wahrscheinlich, obwohl im Fall der 3-Aza-Cope-Umlagerung kein direkter Beweis dafür vorliegt. Zu erwähnen ist, daß aus Beschleunigungsfaktoren von 4000 bei der Cope-Umlagerung substituierter Hexadiene auf diradikalische Zwischenstufen geschlossen wurde[120]. Eine grobe Abschätzung ergibt, daß die Umlagerungen von 148, 153 und 157 etwa 10^6 bis 10^8 mal schneller ablaufen als die Umlagerung von 121.

6. 1-Aza-3-Thia-Cope-Umlagerungen von S-Allyl-thioimidaten

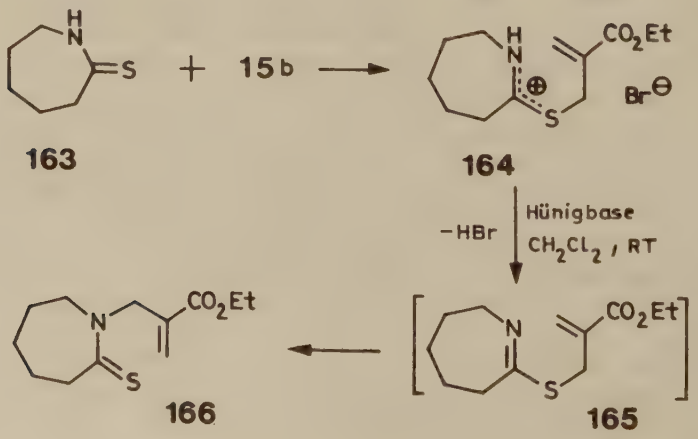
Erhitzt man das Thioimidat 160 auf 200°C, so erhält man nach 30 Minuten 3-Allyl-thiocaprolactam 162 (32 % Ausbeute)[121]. Offenbar entsteht also aus 160 zunächst die tautomere Verbindung 161, die dann erst die Umlagerung eingeht.



160 161 162

Akzeptorreste im Allylteil von 160/161 sollten die Umlagerungen beider Verbindungen erleichtern. Andererseits kann man erwarten, daß bei niedrigen Temperaturen die tautomere Form 161 nicht mehr gebildet wird und 160 das reagierende System darstellt, wie es im zu 160 analogen O-Allyl-imidsäureester zum Teil der Fall ist[121,122].

Die Umsetzung von Thiocaprolactam (163) mit 15b in Aceton liefert das Alkylierungsprodukt 164. Läßt man auf eine Lösung von 164 in Methylenchlorid eine äquimolare Menge Hünigbase einwirken, so resultiert nach dreitägigem Stehen bei Raumtemperatur in quantitativer Ausbeute das Thioamid 166 als farbloses Öl.

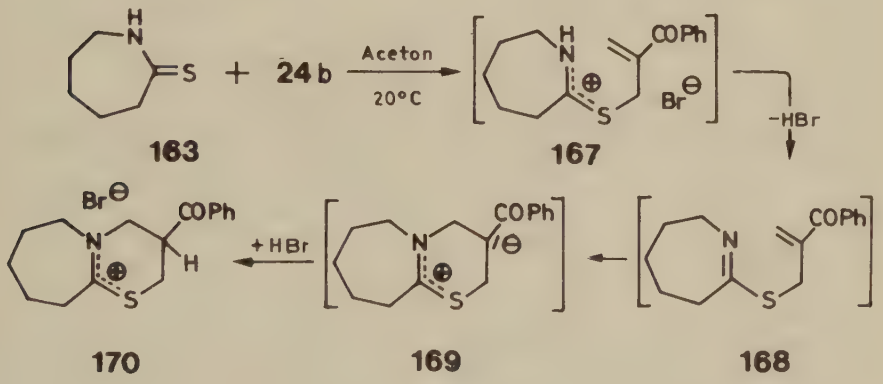


163 164 165 166

Die spektralen Daten von 164 und 166 sind in Tabelle 39,(S. 91) zusammengefaßt. Im IR-Spektrum von 164 erscheint die C=N-Bande bei 1617 cm^{-1}; die Thioamidbande von 166 zeigt sich bei 1500 cm^{-1}.

Die Verbindung 165 reagiert also im gewünschten Sinne, d.h. ohne vorherige Prototropie. Die Leichtigkeit der Reaktion läßt allgemein bei 1-Aza-3-Thia-Cope-Umlagerungen von Systemen des Typs 165 dipolare Zwischenstufen vermuten.

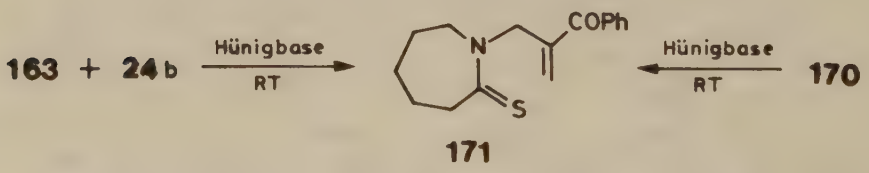
Ein 1,4-Dipol kann abgefangen werden, wenn als Akzeptor eine Benzoylgruppe verwendet wird. Vereinigt man Lösungen von 24b und 163 in Aceton, so scheidet sich allmählich ein farbloser, kristalliner Festkörper ab, dessen Elementaranalyse ihn als 1:1-Addukt aus 24b und 163 ausweist. Aufgrund der spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 39) ist zu schließen, daß das Salz 170 vorliegt. Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man die Carbonylbande im für Alkylarylketone typischen Bereich bei 1678 cm^{-1}.



163 167 170 169 168

Die Bildung von 170 ist so zu erklären, daß 163 primär von 24b zu 167 alkyliert wird und dieses Bromwasserstoff abspaltet. Durch Cyclisierung entsteht aus 168 der Dipol 169, der dann zu 170 protoniert wird.
Ist mit der Isolierung von 170, das offenbar aus 169 entstanden ist, nun tatsächlich bewiesen, daß die Cope-Umlagerung in Systemen des Typs 168 über eine dipolare Zwischenstufe verläuft? Diese Frage wäre zu bejahen, wenn die Reaktion von 163 mit 24b unter anderen Bedingungen das Produkt der [3.3]-sigmatropen Umlagerung von 168 lieferte und ein solches Produkt aus 170 ebenfalls hergestellt werden könnte.

Führt man die Umsetzung von 163 mit 24b in Methylenchlorid in Gegenwart einer äquimolaren Menge von Hünigbase durch, so erhält man in ausgezeichneten Ausbeuten das farblose, kristalline Thioamid 171. Ein identisches Produkt entsteht bei der Einwirkung von Hünigbase auf 170 (spektroskopische Daten von 171 siehe Tabelle 39).



171

171 kann aus 170 nicht anders entstanden sein als über die primäre Bildung des Dipols 169, der dann den Ring öffnet. Aus 163 und 24b muß über 167 spontan 168 entstehen, das sich dann in 171 umlagert. Da aus 170 und 168 bzw. 167 mit Base jeweils dasselbe Endprodukt hervorgeht und andererseits aus 168 bzw. 167 ohne Basenzusatz 170 resultiert, ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß bei der 1-Aza-3-Thia-Cope-Umlagerung von 168 tatsächlich intermediär der Dipol 169 entsteht. Zwar ist nicht völlig auszuschließen, daß aus 170 mit Base über 169 nicht direkt 171, sondern zunächst 168 entsteht, das sich

dann rasch direkt in 171 umlagert, doch ist diese Möglichkeit als wenig wahrscheinlich zu betrachten. Die Frage nach dem Auftreten dipolarer Zwischenstufen bei 1-Aza-3-Thia-Cope-Umlagerungen kann also wohl bejaht werden.
Zu erwähnen ist noch, daß die Bildung von 171 bei der Einwirkung von Base auf 170 einen weiteren Strukturbeweis für 170 darstellt.

Tabelle 39 Spektroskopische Daten von 164, 166, 170 und 171

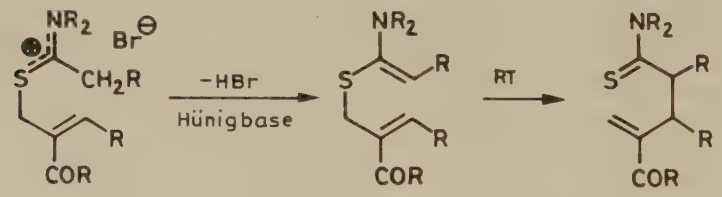
Verb.	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$)		J (Hz)	
164	3432	1.35	(t, 3H)	7.0	
	1695	1.62-2.08	(m, 6H)		
	1617	2.83-3.14	(m, 2H)		CH_2-CS
	1207	3.88-4.10	(m, 3H)		
		4.26	(q, 2H)	7.0	
		4.66	(s, 2H)		Allyl
		6.44	(s, 1H)		
		6.64	(s, 1H)		
166	(Film)	1.30	(t, 3H)	7.0	
		1.74	(mc, 6H)		
	1710	3.00-3.35	(m, 2H)		CH_2-C=S
	1500	3.56-3.84	(m, 2H)		CH_2-N
		4.25	(q, 2H)	7.0	
		4.96	(s, 2H)		Allyl
		5.75	(s, 1H)		
		6.39	(s, 1H)		
170	1678	1.64-2.30	(m, 6H)		
	1628	2.75-3.57	(m, 3H)		CH_2S ; CH_2-C=S
		3.78-4.95	(m, 5H)		
		5.15	(mc, 1H)		CHCOPh
		7.32-8.32	(m, 5H)		
171	1649	1.70	(mc, 6H)		
	1507	3.04-3.30	(m, 2H)		CH_2C=S
		3.60-3.90	(m, 2H)		
		5.06	(s, 2H)		Allyl
		5.82	(s, 1H)		
		6.02	(s, 1H)		
		7.37-7.96	(m, 5H)		

7. 3-Thia-Cope-Umlagerungen von S-Allyl-keten-dithioacetalen

7.1. Allgemeines

Die Alkylierung der Kalium-salze von Dithioestern mit Allylbromiden ergibt S-Allyl-keten-dithioacetale, die beim Erhitzen in Dithioester umlagern[123].

Thioamide lassen sich mit 2-akzeptorsubstituierten Allylhalogeniden umsetzen und mit Hünigbase über intermediär gebildete Keten-S,N-acetale 172 in einer Thia-Cope-Umlagerung in die Thioamide 173 überführen[24].



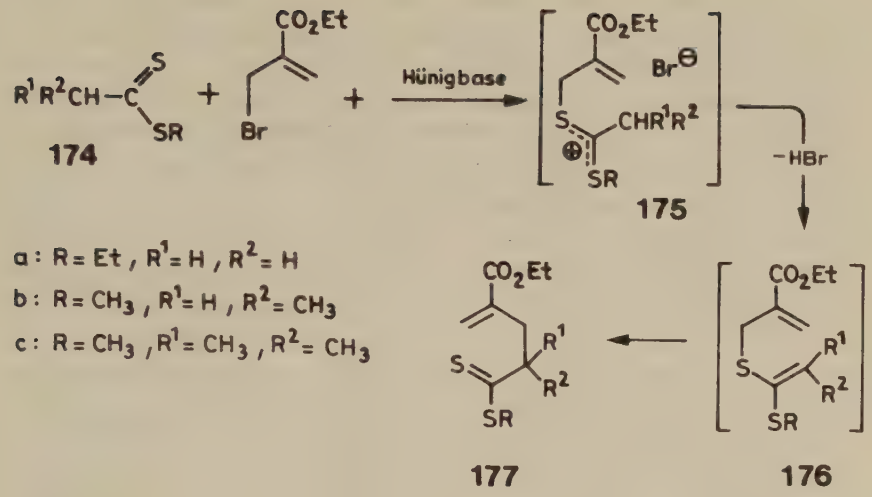
172 173

Eine analoge Reaktion sollte auch mit Dithioestern durchführbar sein.

7.2. Reaktionen von Dithioestern mit α,ß-ungesättigten α-Halogenmethyl-carbonylverbindungen

7.2.1. Umsetzung von Dithioestern mit α-Brommethyl-acrylsäureethylester (15b)

Die Einwirkung von 15b auf die Dithioester 174[124] in Gegenwart von Hünigbase liefert in sehr guten Ausbeuten die Dithioester 177 als gelbe, übelriechende Öle (spektroskopische Daten siehe Tabelle 40). 177a ist nur unter teilweiser Zersetzung im Vakuum destillierbar.



In den ^{1}H-NMR-Spektren von 177 erscheinen die Signale der Protonen der Methylthio- bzw. der Methylprotonen der Ethylthiogruppe bei 2.65 δ.

Die Bildung von 177 ist so zu verstehen, daß 174 von 15b alkyliert wird, das gebildete Salz 175 mit Hünigbase zu 176 reagiert und dieses sich dann in 177 umlagert. Als Alternative wäre eine direkte Alkylierung von 174 in α-Stellung denkbar. Der Beweis, daß dies nicht der Fall ist und die Reaktion tatsächlich wie im obigen Schema angegeben abläuft, wird in Abschnitt 7.2.3. erbracht.

Während 174a mit 15b schon bei -20°C zu 177a reagiert, setzt sich 174b bei Raumtemperatur und 174c erst in siedendem Acetonitril um.

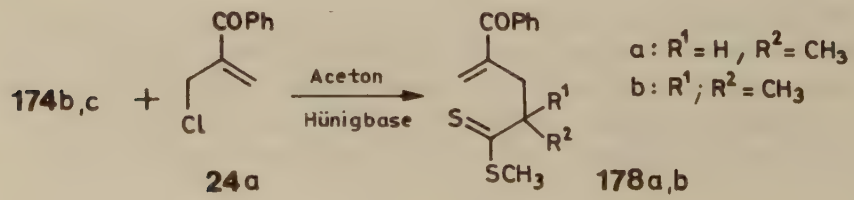
Die Tatsache, daß mit steigendem Substitutionsgrad von 174 die gesamte Reaktion immer langsamer verläuft, ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Deprotonierung von 175 und evtl. auch die Umlagerung von 176 ungünstiger werden. Ein Ketendithioacetal 176 konnte in keinem Fall nachgewiesen werden.

Tabelle 40 Spektroskopische Daten der Dithioester 177

177	IR (Film) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		J (Hz)	
a	1714 1633	1.37 1.40 2.44-3.50 4.30 5.62 6.24	(t, 3H) (t, 3H) (m, 6H) (q, 2H) (s, 1H) (s, 1H)	7.5 7.5 7.5	
b	1719 1632	1.28 1.34 2.60 2.71 3.68 4.25 5.84 6.14	(d, 3H) (t, 3H) (s, 3H) (d, 2H) (q, 1H) (q, 2H) (s, 1H) (s, 1H)	6.4 7.0 2.0 6.4 7.0	$CHC\underline{H}_3$ $\underline{CH}_2$ $\underline{CH}_2CH$
c	1718 1623	1.32 1.47 2.62 2.95 4.24 5.51 6.23	(t, 3H) (s, 6H) (s, 3H) (s, 2H) (q, 2H) (s, 1H) (s, 1H)	7.0 7.0	 SCH_3

7.2.2. Umsetzung der Dithioester 174 mit α-Chlormethylacrylophenon (24a).

Die Verbindungen 174b und c liefern mit 24a in Aceton in Gegenwart von Hünigbase die Dithioester 178a und b als gelbe, unangenehm riechende Öle (spektroskopische Daten siehe Tabelle 41).

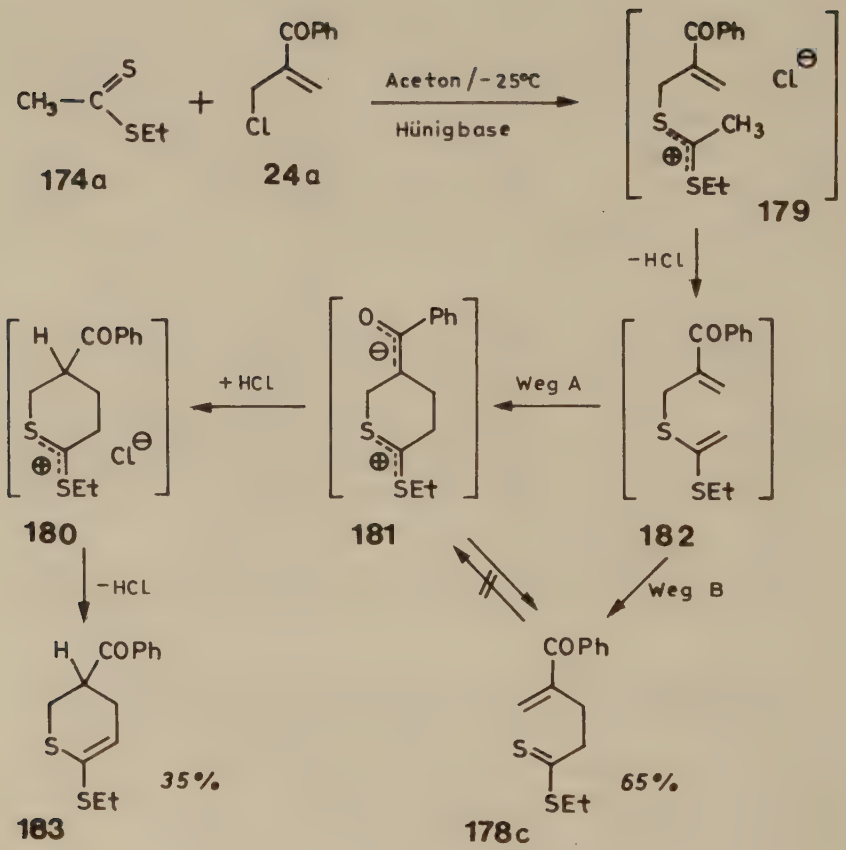


Die Bildung von 178a und b ist ebenso zu verstehen wie diejenige von 177 bei der Umsetzung von 174 mit 15b (siehe S. 92). Im Gegensatz zu 177 kann 178a jedoch nicht mehr unverändert destilliert oder chromatographiert werden; es cyclisiert dabei zu einem Keten-dithioketal (siehe Abschnitt 7.2.4.). Bei genügender Reinheit der Ausgangsprodukte ist 178a jedoch analysenrein zu isolieren. Wie bei der Umwandlung von 175 in 177 erschweren Alkylreste auch die Bildung von 178; 178a entsteht schon bei -15°C, 178b erst in siedendem Aceton.

Die bisherigen Umsetzungen von Allylhalogeniden mit Dithioestern lieferten stets nur Thia-Cope-Umlagerungsprodukte. Davon abweichend erhält man aus 24a mit 174a in Gegenwart von Hünigbase in Aceton (zunächst -50°C, dann 24 Stunden bei -25°C) neben dem Umlagerungsprodukt 178c (60 %) das Keten-dithioketal 183 (bis zu 35 %); (spektroskopische Daten von 178c und 183 siehe Tabelle 41). Führt man die Reaktion in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur durch, so entsteht nur 178c; das Produkt zersetzt sich bei der Destillation (siehe Schema 7).

Die Struktur 183 ergibt sich vor allem aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum: Das Signal des vinylischen Protons erscheint als Triplett bei 6.17 δ ; die Signalfläche entspricht genau einem Proton. Das IR-Spektrum von 183 zeigt die Bande der C=C-Valenzschwingung bei 1656 cm^{-1}.

Schema 7



174a und 24a setzen sich demnach zunächst erwartungsgemäß zu 179 um; daraus geht durch Chlorwasserstoffabspaltung das Hexadien 182 hervor. 182 cyclisiert zum Dipol 181 (Weg A), der einerseits den Ring zu 178c öffnen, andererseits durch Hünigbasehydrochlorid zu 180 protoniert werden kann. Aus 180 wird durch die Hünigbase wieder Chlorwasserstoff abgespalten; es entsteht 183. Ebenso vorstellbar ist, daß 182 nebeneinander nach einem polaren Zweistufenmechanismus zu 183 und nach einem

konzertierten Mechanismus zu 178c reagiert. Eine Entscheidung, ob 178c über 181 oder direkt aus 182 (Weg B) gebildet wird, ist nicht möglich. Damit bleibt auch die Frage ungeklärt, ob 181 eine dipolare Zwischenstufe der Thia-Cope-Umlagerung von 182 darstellt. Da jedoch bei der Umlagerung von analogen Keten-S,N-acetalen Dipole vom Typ 181 abgefangen wurden (statt der Ethylthio- enthalten sie eine Dimethylaminogruppe), ist ein zweistufiger Weg der Thia-Cope-Umlagerung auch für 182 wahrscheinlich. Daß bei der Umsetzung von 174a mit 24a in Gegenwart von Hünigbase in Tetrahydrofuran nur 178c entsteht, wäre in diesem Sinne darauf zurückzuführen, daß gebildetes Hünigbasehydrochlorid sofort aus der Lösung ausfällt und 181 daher nicht mehr zu 180 protoniert werden kann.
Daß primär ausschließlich 178c entsteht, das dann über eine Cyclisierung zu 181 und dessen anschließende Protonierung in 183 übergeht, kann durch folgenden Versuch ausgeschlossen werden. Behandelt man 178c mit Hünigbase und Hünigbasehydrobromid in Aceton bei Raumtemperatur, so entsteht kein 183 (siehe Schema S. 96).

Tabelle 41 Spektroskopische Daten von 178 und 183.

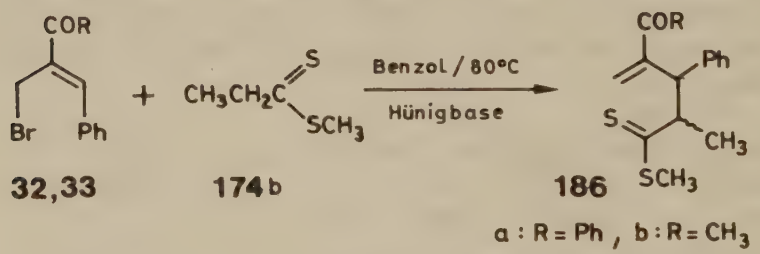
Verb.	IR (Film) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$)		J (Hz)	
178a	1655 1598 1447	1.35 2.57 2.91 3.69 5.62 5.84 7.30-7.88	(d, 3H) (s, 3H) (d, 2H) (mc,1H) (s, 1H) (s, 1H) (m, 5H)	7.0 6.5	CH_3CH Allyl CH
178b	1658 1596 1446	1.47 2.56 3.09 5.60 5.74 7.32-7.93	(s, 6H) (s, 3H) (s, 2H) (s, 1H) (s, 1H) (m, 5H)		$(CH_3)_2$
178c	1653	1.26 2.50-3.75 5.70 5.92 7.30-7.85	(t, 3H) (m, 6H) (s, 1H) (s, 1H) (m, 5H)	7.5	

Fortsetzung Tabelle 41

Verb.	IR (Film) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$)		J (Hz)	
183	1676 1656 1602	1.27 2.27-3.30 3.55-4.12 6.17 7.34-8.17	(t, 3H) (m, 6H) (m, 1H) (t, 1H) (m, 5H)	7.5 4.5 	 CHCOPh Vinyl

7.2.3. Reaktion von 32 und 33 mit 174b.

Läßt man 32 bzw. 33 mit 174b in Gegenwart einer äquimolaren Menge von Hünigbase in Benzol reagieren, so entstehen die Dithioester 186 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 42).

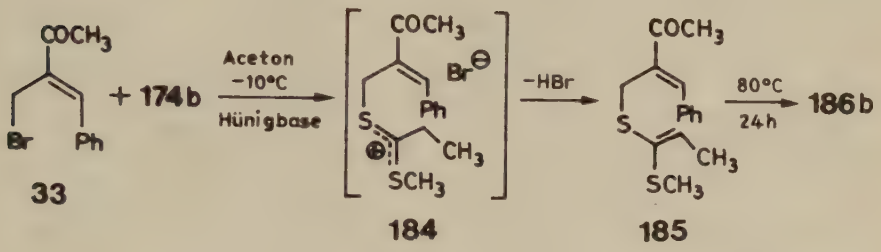


32,33 174b 186

a : R = Ph , b : R = CH_3

Die orangefarbenen, übelriechenden Öle 186 liegen, wie die ^{1}H-NMR-Spektren beweisen, als Enantiomerengemische vor. Charakteristisch sind die Signale der Protonen der Methylthiogruppe im Bereich von 2.40δ.
Die Bildung von 186 ist ebenso zu erklären wie die von 177 (siehe Abschnitt 7.2.1.). Die Verbindungen 186 cyclisieren jedoch ebenso wie 178a und b bei der Destillation bzw. Chromatographie zu cyclischen Keten-dithioketalen (siehe Abschnitt 7.2.4.); sie können deshalb nur ohne weitere Reinigung isoliert werden. Das ist auch der Grund dafür, daß von 186a keine stimmenden Analysenwerte erhalten werden konnten.
Andere Produkte als in Benzol entstehen bei der Umsetzung von 33 mit 174b in Gegenwart von Hünigbase in Aceton. Nach länge-

rem Stehen bei -10°C erhält man das Keten-dithioketal 185 (spektrale Daten siehe Tabelle 42), das bei Raumtemperatur langsam, beim Erhitzen auf 80°C in Benzol innerhalb von 24 h in 186b umlagert.



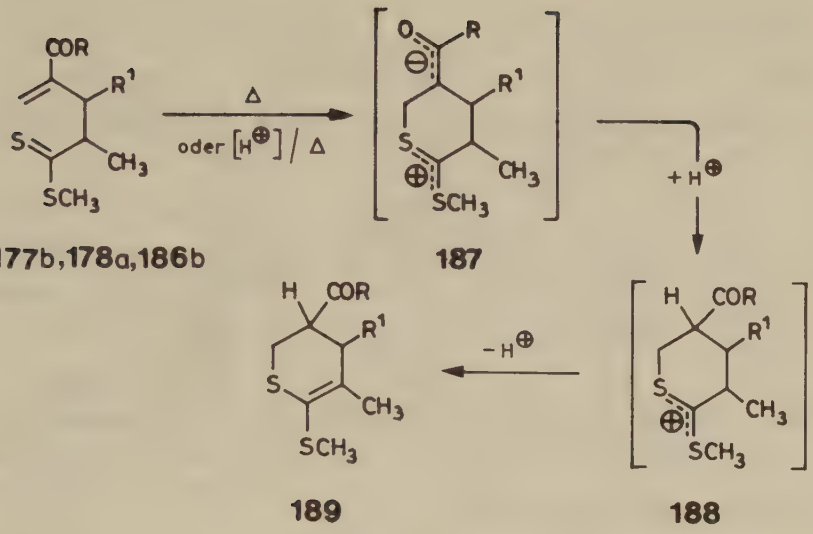
Charakteristisch im ^{1}H-NMR-Spektrum von 185 ist das Signal der Protonen der Methylthiogruppe bei 2.22 δ, das des vinylischen Protons, das als Quartett bei 5.94 δ erscheint und das der Allylprotonen bei 3.86 δ.
185 entsteht, wie im obigen Schema angedeutet, aus dem Alkylierungsprodukt 184 durch Bromwasserstoffabspaltung.
Mit der Isolierung von 185 ist auch der in Abschnitt 7.2.1. angenommene Mechanismus der Entstehung von 177 bewiesen; eine direkte Alkylierung von 174 in α-Position kann damit ausgeschlossen werden. Weiterhin liefert die Umlagerung von 185 in 186b den Beweis, daß die in den Abschnitten 7.2.1. bis 7.2.3. beschriebenen Umlagerungen [3.3]-sigmatrope und keine [1.3]-sigmatropen Umlagerungen sind. Die Tatsache, daß die Verbindung 185 mit einer Methylthiogruppe als schwachem Donor, im Gegensatz zu den entsprechenden Keten-S,N-acetalen[24], isolierbar ist, zeigt erneut den starken Donor/Akzeptor-Einfluß auf die Geschwindigkeiten von Hetero-Cope-Umlagerungen.

Tabelle 42 Spektroskopische Daten von 185 und 186

Verb.	IR (Film) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		J (Hz)	
185	1668 1616	1.87 2.22 2.46 3.86 5.94 7.20-7.70	(d, 3H) (s, 3H) (s, 3H) (s, 2H) (q, 1H) (m, 6H)	6.5 6.5 	$CH\underline{CH}_3$ $CO\underline{CH}_3$ $\underline{CH}CH_3$
186a	1656	1.13 1.39 2.38;2.45 2.90-3.50 4.35-4.90 5.63 6.01;6.13 7.00-8.03	(d }3H) (d } (2s, 3H) (m, 1H) (m, 1H) (s, 1H) (2s, 1H) (m,10H)	6.5 6.0 	$CH\underline{CH}_3$ SCH_3 $\underline{CH}Ph$ } Vinyl
186b	1675	1.11 1.31 2.15-2.57 2.83-3.17 4.55;4.80 5.98-6.17 7.10-7.63	(d }3H) (d } (m, 6H) (m, 1H) (2s, 1H) (m, 2H) (m, 5H)	6.5 5.5 	$CH\underline{CH}_3$ $CH\underline{CH}_3$ $\underline{CH}Ph$

7.2.4. Cyclisierung von 177b, 178a und 186b

Wie schon erwähnt lassen sich die Verbindungen 178a und 186b nur beim Verzicht auf eine Reinigungsoperation isolieren. Versucht man sie zu destillieren, bzw. an Kieselgel zu chromatographieren, so erhält man die Keten-dithioketale 189b und c (spektroskopische Daten siehe Tabelle 43). Bei 177b erfolgt diese Reaktion unter den genannten Bedingungen noch nicht. Erhitzt man es jedoch in Gegenwart von Triethylamin und Triethylaminhydrochlorid in Acetonitril unter Rückfluß, so wandelt es sich in 189a um. Auch 178a reagiert unter diesen Bedingungen zu 189b. 189c liegt als Diastereomerengemisch vor.



Die ^{1}H-NMR-Spektren der gelben, zähen Öle 189 zeigen die Signale der Protonen der Methylthiogruppe wieder im typischen Bereich bei 2.30 δ, im Vergleich zu denen der Ausgangsprodukte um 0.3 ppm nach höherem Feld verschoben.
Allem Anschein nach stehen 177b, 178a und 186b im Gleichgewicht mit den Dipolen 187, die dann entweder durch Triethylammoniumbromid oder an der Kieselgeloberfläche zu 188 protoniert werden; Deprotonierung von 188 liefert dann 189.

Tabelle 43 Spektroskopische Daten von 189

189	R	R¹	IR (Film) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		J (Hz)	
a	OEt	H	1730	1.27	(t, 3H)	7.3	
				2.01	(s, 3H)		
				2.32	(s, 3H)		SCH_3
				2.33-3.10	(m, 5H)		
				4.22	(q, 2H)	7.3	

Fortsetzung Tabelle 43

189	R	R^1	IR (Film) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		J (Hz)	
b	Ph	H	1680 1598	2.00 2.27 2.30-2.50 2.75-3.05 3.50-4.10 7.20-8.07	(s, 3H) (s, 3H) (m, 2H) (m, 2H) (m, 1H) (m, 5H)		SCH_3 CH_2S CHCOPh
c	CH_3	Ph	1714 1668	1.92 2.10-2.40 2.50-3.15 3.89 7.01-7.50	(s, 3H) (m, 6H) (m, 3H) (d, 1H) (m, 5H)	3.0	CH_3 CHPh

8. 2-Aza-Cope-Umlagerungen

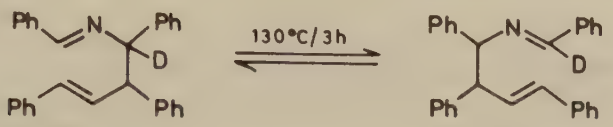
8.1. Allgemeines

Die in den Kapiteln 5, 6 und 7 untersuchten Hetero-Cope-Umlagerungen enthalten das Heteroatom (N,S) in Position 3 bzw. 1 und 3, wo es nur als Donor wirken kann. Stickstoff ist wegen seiner hohen Elektronegativität jedoch auch in der Lage, negative Ladungen zu übernehmen und als Akzeptor aufzutreten, wie z.B. der Vergleich des Reaktionsverhaltens von Pyridin und Nitrobenzol gegenüber Elektrophilen zeigt. Soll bei der Aza-Cope-Umlagerung ein N-Atom als Akzeptor wirken, so ist dies nur in Position 2 bzw. 5 des Aza-Cope-Systems möglich. Daß 2,5-Diaza-Cope-Umlagerungen schneller ablaufen als entsprechende Cope-Umlagerungen, konnten Vögtle und Goldschmitt [125] zeigen.

Andererseits wird die Cope-Umlagerung auch durch Donor- und Akzeptorreste an C-2 und C-5 (siehe S. 3) erleichtert. Man könnte also erwarten, daß 5-Dimethylamino-2-aza-1,5-hexadiene den Verbindungen 3 vergleichbar sind.

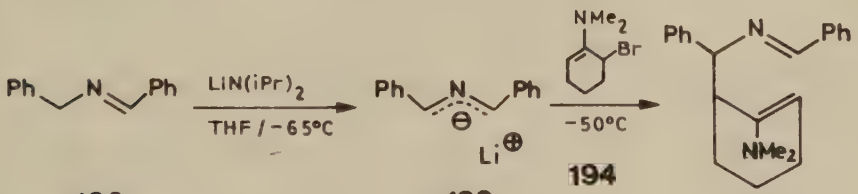
8.2. Eigene Untersuchungen

Das deuterierte 2-Aza-Hexadien 190 setzt sich bei 130°C innerhalb von 3 h ins Gleichgewicht (1:1) mit seinem Isomeren 191 [126].



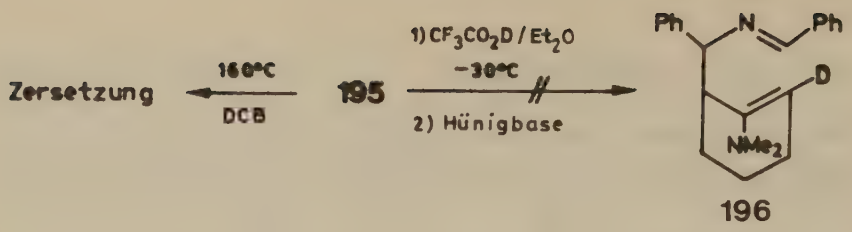
190 191

Auf dieselbe Weise wie 190 wurde aus 192 über 193 und dessen Umsetzung mit dem Bromenamin 194[127] das Hexadien 195 hergestellt.

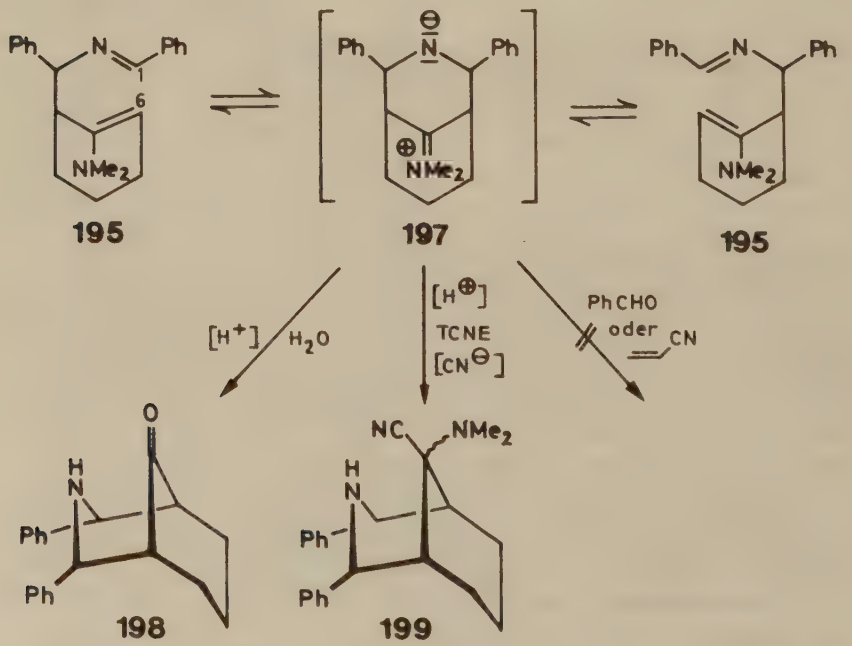


192 193 194 195

Die Identifizierung von 195 gelingt vor allem durch sein ^{1}H-NMR-Spektrum. Das Signal des benzylischen Protons erscheint als Dublett bei 4.89 δ, das des vinylischen Enaminprotons als Triplett bei 4.77 δ (spektroskopische Daten siehe Tabelle 44). Versuche, eine entartete [3.3]-sigmatrope Umlagerung von 195 durch ein Hochtemperatur-^{1}H-NMR-Spektrum bzw. durch Synthese einer in 6-Stellung deuterierten Verbindung 196 und dessen Umlagerung nachzuweisen, schlugen fehl. Sowohl bei der Umsetzung von 195 mit Deuterotrifluoressigsäure und anschließend mit Hünigbase, als auch beim Erhitzen von 195 auf 160°C in o-Dichlorbenzol wurden nur Zersetzungen beobachtet. Bis zu 80°C konnte keine entartete Umlagerung von 195 festgestellt werden.



Die Umsetzungen von 195 mit Abfangreagentien erbrachten folgende Resultate mit Benzaldehyd oder Acrylnitril reagiert 195 nicht; bei längerer Reaktionsdauer tritt Zersetzung ein. Mit Triethylammoniumbromid in wasserhaltigen Lösungsmitteln entsteht 198. Mit Tetracyanethylen bildet sich neben vielen Zersetzungsprodukten in geringer Ausbeute 199; es ist anzunehmen, daß hier die bei der Zersetzung des Tetracyanethylens gebildeten Cyanidionen reagieren (spektroskopische Daten von 198 und 199 siehe Tabelle 44).



Die Bildung von 198 und 199 läßt sich am plausibelsten mit der im obigen Schema angeführten Reaktionsfolge erklären: 195 steht im Gleichgewicht mit dem Dipol 197, der dann Folgereaktionen eingeht. Bei der direkten Reaktion von 195 würde man Produkte erwarten, bei denen der Angriff des Protons am C-6 erfolgte.
Obwohl die entartete 2-Aza-Cope-Umlagerung von 195 nicht nachgewiesen werden konnte, darf man aufgrund dieser Ergebnisse zumindest ein Gleichgewicht zwischen 195 und 197 schon bei Raumtemperatur annehmen.

Tabelle 44 Spektroskopische Daten von 195, 198 und 199

Verb.	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ		J (Hz)	
195	1645	1.30-2.20	(m, 6H)		
	1618	2.59	(s, 6H)		
		2.70-3.05	(m, 1H)		4-C
		4.77	(t, 1H)		6-C
		4.89	(d, 1H)	3.5	3-C
		7.23-8.00	(m, 10H)		
		8.24	(s, 1H)		1-C
198	3320	1.10-2.02	(m, 6H)		
	1714	2.46	(mc, 2H)		CH-CO
	1130	2.90	(mc, 1H)		NH
		4.35	(d, 2H)	3.0	CHPh
		7.20-7.71	(m, 10H)		
199	3305	1.02-2.60	(m, 9H)		
	2210	2.37	(s, 6H)		
	1453	4.72	(s, 2H)		CHPh
	1172	7.20-7.72	(m, 10H)		

C) Experimenteller Teil

Verwendete Geräte

^{1}H-Kernresonanzspektrometer EM 360 (Hersteller Varian)
(alle Kernresonanzspektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen)

IR-Spektralphotometer Modell 125 und Modell 157
(Routinemessungen) (Hersteller Perkin Elmer)

Massenspektrometer MS 902 (Hersteller AEI)

Dünnschichtchromatographie: DC-Alurolle, Kieselgel 60 F 254 der Firma Merck

Dickschichtchromatographie: PSC-Fertigplatten, Kieselgel F-254 der Firma Merck

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Standardvorschriften.[128,129].

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

Abkürzungen

DMSO	Dimethylsulfoxid
NaH	Natriumhydrid
organ.	organisch(e)
THF	Tetrahydrofuran
umkrist.	umkristallisiert

1) N-Cyanmethyl-N-(2-methoxycarbonyl-2-propenyl)-pyrrolidinium-bromid (18a)

1.65 g (15 mmol) 2-Pyrrolidinoacetonitril (17) in 10 ml Ether/Aceton (8:2) wurden zu 2.70 g (15 mmol) α-Brommethylacrylsäuremethylester (15a) in 30 ml desselben Lösungsmittels zugetropft und die Mischung danach noch 6 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und mehrmals mit Ether gewaschen. Ausb. 3.4 g (79 %), farbloses, körniges Kristallpulver (aus Chloroform/Ether), Schmp. 132°C.

$C_{11}H_{17}BrN_2O_2$	Ber.	C 45.69	H 5.93	N 9.69
(289.2)	Gef.	C 45.92	H 6.02	N 9.30

2) N-Cyanmethyl-N-(2-ethoxycarbonyl-2-propenyl)-pyrrolidinium-bromid (18b)

Analog Versuch 1) aus 1.65 g (15 mmol) 17 und 2.90 g (15 mmol) 15b. Ausb. 4.09 g (90 %), farbloses Öl. Die Charakterisierung erfolgte durch die spektroskopischen Daten (Tabelle 2).

3) N-Cyanmethyl-N-(2-methoxycarbonyl-3-phenyl-2-propenyl)-pyrrolidinium-bromid (18c)

2.20 g (20 mmol) 17 in 10 ml trockenem Aceton wurden bei -20°C unter Rühren zu 5.10 g (20 mmol) α-Brommethyl-zimtsäuremethylester (16) in 20 ml Aceton getropft. Die Lösung wurde nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. 20 h lang stehen gelassen, dann der gebildete Feststoff abgesaugt, mit Aceton und Ether gewaschen und i.Vak. getrocknet. Zugabe von Essigester zur Mutterlauge lieferte weiteres Produkt. Ausb. 5.10 g (70 %), farblose, sternförmig verwachsene Nädelchen (aus Aceton), Schmp. 126°C.

$C_{17}H_{21}BrN_2O_2$	Ber.	C 55.90	H 5.80	N 7.67
(365.3)	Gef.	C 56.26	H 5.81	N 7.93

4) 4-Cyan-2-methyliden-4-pyrrolidino-butan-säuremethylester (21a)

Die Lösung von 2.89 g (10 mmol) 18a in 40 ml absol. Methylenchlorid wurde bei Raumtemp. mit 0.36 g (15 mmol) NaH versetzt und das Gemisch bis zur Beendigung der Gasentwicklung (2 h) magnetisch gerührt. Die Wasserstoffentwicklung wurde volumetrisch verfolgt. Nach Abtrennen unlöslicher Salze mit Hilfe einer Fritte unter Feuchtigkeitsausschluß entfernte man das Lösungsmittel i.Vak. und destillierte das zurückgebliebene Öl im Kugelrohr. Ausb. 1.91 g (92 %), farbloses Öl , Sdp. 120°C/ 0.01 mbar.

$C_{11}H_{16}N_2O_2$	Ber.	C 63.44	H 7.74	N 13.45
(208.3)	Gef.	C 63.44	H 7.69	N 13.46

5) 4-Cyan-2-methyliden-4-pyrrolidino-butan-säureethylester (21b)

Analog zu Versuch 4) aus 3.03 g (10 mmol) 18b und 0.36 g (15 mmol) NaH (30 h). Ausb. 1.78 g (80 %), farbloses Öl, Sdp. 135°C/0.01 mbar.

$C_{12}H_{18}N_2O_2$	Ber.	C 64.84	H 8.16	N 12.60
(222.3)	Gef.	C 64.77	H 8.13	N 12.54

6) 4-Cyan-2-methyliden-3-phenyl-4-pyrrolidino-butan-säuremethylester (21c)

Zu 1.83 g (5 mmol) 18c, gelöst in 20 ml trockenem Methylenchlorid, wurden bei 0°C 0.65 g (5 mmol) Hünigbase in 10 ml Methylenchlorid zugetropft und die Lösung danach bei Raumtemp. 15 h lang gerührt. Die Mischung wurde 3x mit Wasser gewaschen und die organ. Phase über $MgSO_4$ getrocknet. Verdampfen des Lösungsmittels lieferte 1.40 g (98 %) eines Gemisches aus Öl und Feststoff. Durch Digerieren mit Ether konnte ein etherunlöslicher Feststoff abgetrennt werden. Ausb. 0.43 g (30 %),

farblose Quader (aus CH_2Cl_2/Et_2O), Schmp. 133-134°C.

$C_{17}H_{20}N_2O_2$	Ber.	C 71.81	H 7.89	N 9.85
(284.4)	Gef.	C 71.51	H 8.10	N 10.01

7) N-Allyl-N-cyanmethyl-pyrrolidinium-bromid (22)

Analog Versuch 3) aus 3.30 g (30 mmol) 17 und 3.63 g (30 mmol) Allylbromid nach 3 Tagen. Ausb. 5.50 g (79 %), farblose, hygroskopische Rhomben (aus Chloroform/Essigester), Schmp. 80-81°C.

$C_9H_{15}BrN_2$	Ber.	C 46.77	H 6.54
(231.1)	Gef.	C 46.66	H 6.63

8) 2-Pyrrolidino-4-penten-säurenitril (23)

Analog Versuch 4) aus 1.70 g (7.4 mmol) 22 und 0.24 g (10 mmol) NaH. Ausb. 0.83 g (75 %), farblose Flüssigkeit, Sdp. 130°C/15 mbar.

$C_9H_{14}N_2$	Ber.	C 71.96	H 9.39	N 18.65
(150.3)	Gef.	C 71.76	H 9.56	N 18.44

9) N-(2-Benzoyl-2-propenyl)-N-(methoxycarbonyl-methyl)-pyrrolidinium-chlorid (26a)

Analog Versuch 3) aus 7.15 g (50 mmol) Pyrrolidinoessigsäuremethylester (25) und 9.0 g (50 mmol) α-Chlormethylacrylophenon (24a). Ein kleiner Teil wurde zur Analyse aus Aceton umkrist. Ausb. 14.80 g (92 %), farblose Rhomben, Schmp. 147-148°C.

$C_{17}H_{22}ClNO_3$	Ber.	C 63.06	H 6.85	N 4.33
(323.8)	Gef.	C 63.26	H 6.92	N 4.05

10) N-(2-Benzoyl-2-propenyl)-N-cyanmethyl-pyrrolidinium-chlorid (26b)

Analog Versuch 3) aus 1.87 g (17 mmol) 17 und 3.06 g (17 mmol) 24a. Ausb. 3.73 g (95 %), farbloses, hygroskopisches Öl, das ohne weitere Reinigung bei Umsetzungen verwendet wurde; Charakterisierung durch spektroskopische Daten (Tabelle 5).

11) 4-Benzoyl-2-pyrrolidino-4-penten-säuremethylester (28)

1.95 g (6 mmol) 26a, gelöst in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden mit 0.78 g (6 mmol) Hünigbase versetzt und die Mischung über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde dreimal mit Wasser gewaschen und die organ. Phase über $MgSO_4$ getrocknet. Das nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende gelbe Öl wurde im Kugelrohrofen destilliert.
Ausb. 1.11 g (65 %), blaßgelbes Öl, Sdp. 150°C/0.01 mbar.

$C_{17}H_{21}NO_3$	Ber.	C 71.06	H 7.36	N 4.87
(287.4)	Gef.	C 71.43	H 7.60	N 4.83

12) 3-Hydroxy-2-methoxycarbonyl-4-methyliden-3-phenyl-1,1-tetramethylen-pyrrolidinium-perchlorat (31a)

Zu 3.24 g (10 mmol) 26a in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid/Aceton 1:1 wurden bei -40°C 1.30 g (10 mmol) Hünigbase in 10 ml Aceton zugetropft. Dann wurde noch 30 min bei -40°C bis -20°C gerührt und danach innerhalb von ca. 15 min auf Raumtemp. erwärmt. Dabei schied sich aus der anfangs klaren Lösung ein farbloser Niederschlag ab, der nach weiteren 5 min abgesaugt und mit Aceton gewaschen wurde. Erhitzen des Feststoffes mit wässrigem Ethanol unter Zusatz von etwas Perchlorsäure lieferte nach dem Abkühlen 2.27 g (70 %) farblose Nädelchen, Schmp. 214°C.

$C_{17}H_{22}ClNO_7$	Ber.	C 52.65	H 5.72	N 3.61
(323.8)	Gef.	C 52.94	H 5.74	N 3.82

13) 2-Cyan-3-hydroxy-4-methyliden-3-phenyl-1,1-tetramethylen-pyrrolidinium-chlorid (31b)

Analog Versuch 12) aus 2.90 g (10 mmol) 26b und 1.30 g (10 mmol) Hünigbase. 31b wurde nicht ins Perchlorat überführt, sondern durch mehrmaliges Auskochen mit Methylenchlorid gereinigt. Ausb. 2.08 g (71 %), farbloses Kristallpulver, Schmp. 203-205°C (Zers.).

$C_{16}H_{19}ClN_2O$	Ber.	C 66.09	H 6.59	N 9.89
(290.8)	Gef.	C 65.78	H 6.73	N 9.63

14) Umsetzung von 31a mit Hünigbase

Analog Versuch 11) aus 1.61 g (5 mmol) 31a und 0.65 g (5 mmol) Hünigbase. Ausb. 1.14 g (80 %) 28; identisch (IR, NMR) mit dem nach Versuch 11) erhaltenen Produkt.

15) N-(2-Benzoyl-3-phenyl-2-propenyl)-N-methoxycarbonyl-methyl-N,N-dimethyl-ammonium-bromid (35a)

Analog Versuch 3) aus 2.35 g (20 mmol) Dimethylaminoessigsäuremethylester (34) und 6.1 g (20 mmol) α-Brommethylchalcon (32). Ausb. 7.30 g (87 %), farblose, lange Nadeln (aus Aceton), Schmp. 146-147°C.

$C_{21}H_{24}BrNO_3$	Ber.	C 60.29	H 5.78	N 3.35
(418.3)	Gef.	C 60.27	H 5.87	N 3.23

16) N-(2-Acetyl-3-phenyl-2-propenyl)-N-methoxycarbonylmethyl-N,N-dimethyl-ammonium-bromid (35b)

Analog Versuch 3) aus 1.17 g (10 mmol) 34 und 2.40 g (10 mmol) α-Brommethylbenzalaceton (33). Ausb. 2.80 g (79 %), farblose Quader (aus Chloroform/Ether), Schmp. 147°C.

$C_{16}H_{22}BrNO_3$	Ber.	C 53.94	H 6.22	N 3.93
(356.3)	Gef.	C 53.58	H 6.33	N 3.69

17) N-(2-Benzoyl-3-phenyl-2-propenyl)-N-methoxycarbonylmethyl-pyrrolidinium-bromid (35c)

Analog Versuch 3) aus 2.86 g (20 mmol) 25 und 6.1 g (20 mmol) 32. Ausb. 7.86 g (84 %), farblose, körnige Kristalle (aus Chloroform/Essigester), Schmp. 150°C.

$C_{23}H_{26}BrNO_3$	Ber.	C 62.17	H 5.90	N 3.15
(444.4)	Gef.	C 61.79	H 5.76	N 3.32

18) N-(2-Benzoyl-3-phenyl-2-propenyl)-N-cyanomethyl-pyrrolidinium-perchlorat (35d)

1.55 g (15 mmol) 17 in 20 ml Ether/Aceton 2:1 wurden zu 4.57 g (15 mmol) 32 in 30 ml desselben Lösungsmittelgemisches beim Sieden zugetropft und danach die Mischung noch 2 Tage unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und i.Vak. getrocknet. Danach wurde er in Wasser gelöst und mit gesättigter $NaClO_4$-Lösung versetzt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Nach Umkrist. aus Methylenchlorid/Ether erhielt man 4.82 g (85 %) eines feinkristallinen Pulvers, Schmp. 181-182°C.

$C_{22}H_{23}ClN_2O_5$	Ber.	C 61.33	H 5.38	N 6.50
(430.9)	Gef.	C 61.50	H 5.48	N 6.17

19) N-(2-Acetyl-3-phenyl-2-propenyl)-N-cyanomethyl-pyrrolidinium-perchlorat (35e)

Analog Versuch 18) aus 1.55 g (15 mmol) 17 und 3.60 g (15 mmol) 33. Ausb. 2.92 g (79 %), farbloses Kristallpulver, Schmp. 163-164°C (Zers.).

$C_{17}H_{21}ClN_2O_5$	Ber.	C 55.36	H 5.73	N 7.60
(368.8)	Gef.	C 54.81	H 5.61	N 7.68

20) 4-Benzyliden-2-methoxycarbonyl-1,1-dimethyl-3-phenyl-2-pyrrolinium-bromid (38a)

2.50 g (6 mmol) 35a wurden in 15 ml Chloroform gelöst, bei Raumtemp. mit 0.66 g (6 mmol) Triethylamin versetzt und die Lösung 3 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden 10 ml Ether zugegeben und die Lösung über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Der gebildete Feststoff wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und umkrist. Ausb. 2.20 g (88 %), farblose, verfilzte Nädelchen (aus Chloroform/Ether), Schmp. 166-167°C.

$C_{21}H_{22}BrNO_2$	Ber.	C 63.01	H 5.54	N 3.50
(400.3)	Gef.	C 62.71	H 5.66	N 3.54

21) 4-Benzyliden-2-methoxycarbonyl-1,1,3-trimethyl-2-pyrrolinium-perchlorat (38b)

Analog Versuch 20) aus 1.42 g (4 mmol) 35b und 0.44 g (4 mmol) Triethylamin. Ausb. 1.21 g (90 %), farbloses Pulver. Zur Analyse wurde aus dem Salz (Bromid) mit gesättigter $NaClO_4$-Lösung in Wasser das Perchlorat hergestellt. Nach Umkrist. aus Ethanol/Wasser erhielt man 1.15 g (80 %) farblose, lange Nadeln, Schmp. 234°C (Zers.).

$C_{16}H_{20}ClNO_6$	Ber.	C 53.71	H 5.63	N 3.91
(357.8)	Gef.	C 54.10	H 5.76	N 3.83

22) 4-Benzyliden-2-methoxycarbonyl-1,1-tetramethylen-3-phenyl-2-pyrrolinium-bromid (38c)

Analog Versuch 20) aus 2.22 g (5 mmol) 35c und 0.65 g (5 mmol) Hünigbase. Ausb. 1.83 g (86 %), farblose Nädelchen (aus Methylenchlorid/Essigester), Schmp. 164-165°C.

$C_{23}H_{24}BrNO_2$	Ber.	C 64.79	H 5.67	N 3.29
(426.4)	Gef.	C 64.52	H 5.85	N 3.15

23) 4-Benzyliden-2-cyan-1,1-tetramethylen-3-phenyl-2-pyrrolinium-bromid (38d)

Analog Versuch 2o) aus 2.46 g (6 mmol) 35d und 0.78 g (6 mmol) Hünigbase. Ausb. 2.12 g (90 %), gelbliche Platten (aus Ethanol/Wasser), Schmp. 168-169°C.

$C_{22}H_{21}BrN_2$	Ber.	C 67.18	H 5.38	N 7.12
(393.4)	Gef.	C 67.34	H 5.43	N 7.26

24) 4-Benzyliden-2-cyan-3-methyl-1,1-tetramethylen-2-pyrrolinium-perchlorat (38e)

Analog Versuch 21) aus 1.86 g (5 mmol) 35e und 0.65 g (5 mmol) Hünigbase. Ausb. 1.20 g (69 %), farblose Nadeln (aus Ethanol/Wasser), Schmp. 265-266°C.

$C_{17}H_{19}ClN_2O_4$	Ber.	C 58.20	H 5.46	N 8.00
(350.8)	Gef.	C 58.20	H 5.60	N 8.05

25) 4-Benzoyl-2-dimethylamino-3-phenyl-4-penten-säuremethylester (39a)

Eine Suspension von 3.34 g (8 mmol) 35a in 4o ml absol. THF wurde bei Raumtemp. mit 0.24 g (10 mmol) NaH versetzt und bis zur Beendigung der Gasentwicklung (10 h) magnetisch gerührt. Dabei färbte sich die Reaktionsmischung gelb-rot. Nach Abtrennen anorganischer, unlöslicher Salze mit Hilfe einer Fritte unter Feuchtigkeitsausschluß und Verdampfen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand umkrist. Ausb. 3.20 g (95 %), farblose Nädelchen (aus 95 % Ethanol), Schmp. 122°C

$C_{21}H_{23}NO_3$	Ber.	C 74.75	H 6.87	N 4.15
(337.4)	Gef.	C 74.47	H 6.74	N 4.12

26) 4-Benzoyl-3-phenyl-2-pyrrolidino-4-penten-säuremethylester (39b)

Analog Versuch 25) aus 2.22 g (5 mmol) 35c und 0.19 g (8 mmol) NaH (15 min) Ausb. 1.67 g (92 %) farbloses Pulver. Ausb. nach dem Umkrist. aus Ethanol/Wasser 1.36 g (75 %), farblose Platten, Schmp. 121-122°C.

$C_{23}H_{25}NO_3$	Ber.	C 76.01	H 6.93	N 3.85
(363.5)	Gef.	C 75.87	H 6.83	N 3.94

27) 4-Cyan-4-diethylamino-2-methyliden-hexan-säureethylester (44)

1.40 g (10 mmol) Diethylaminobutyronitril (41)und 1.93 g (10 mmol) 15b wurden zusammen mit 1.30 g (10 mmol) Hünigbase in 20 ml wasserfreiem Aceton 30 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen, die organ. Phase mehrmals mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Verdampfen des Lösungsmittels und Destillation des öligen Rückstandes im Kugelrohr lieferte ein blaßgelbes Öl. Ausb. (roh) 2.26 g (90 %), Sdp. 150°C/0.01 mbar.

$C_{14}H_{24}N_2O_2$	Ber.	C 66.63	H 9.59	N 11.10
(252.4)	Gef.	C 66.10	H 9.42	N 11.12

28) 4-Benzoyl-2-diethylamino-2-ethyl-4-penten-säure-nitril (5o)

Analog Versuch 27) aus 4.20 g (30 mmol) 41, 5.40 g (30 mmol) 24a und 3.90 g (30 mmol) Hünigbase nach 3 Tagen in Acetonitril. Ausb. 7.0 g (82 %), gelbes Öl, Sdp. 160°C/0.01 mbar.

$C_{18}H_{24}N_2O_2$	Ber.	C 76.02	H 8.51	N 9.85
(284.4)	Gef.	C 76.37	H 8.53	N 9.60

29) 4-Benzoyl-2-cyan-1,1,2-triethyl-pyrrolidinium-perchlorat (55)

5.60 g (40 mmol) 41 wurden zusammen mit 7.20 g (40 mmol) 24a in 30 ml Acetonitril 5 Tage lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde in 20 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit Ether ausgeschüttelt. Bei Zugabe einer gesättigten $NaClO_4$-Lösung zur Wasserphase fiel ein öliger Niederschlag aus, der aus Ethanol/Wasser umkrist. wurde. Ausb. 3.50 g (23 %), farblose Stäbchen, Schmp. 243-244°C.

$C_{18}H_{25}ClN_2O_5$	Ber.	C 56.47	H 6.61	N 7.28
(384.9)	Gef.	C 56.66	H 6.44	N 7.10

30) Umsetzung von 50 mit Hünigbasehydrochlorid

1.15 g (4 mmol) 50 wurden zusammen mit 1.7 g Hünigbasehydrochlorid in 20 ml Acetonitril 5 Tage zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels, Aufnehmen des Rückstandes in Ether und Waschen mit Wasser wurde aus der organ. Phase 50 quantitativ zurückgewonnen.

31) Deprotonierung von 55 mit Hünigbase

Analog Versuch 6) aus 0.77 g (2 mmol) 55 und 0.26 g (0.2 mmol) Hünigbase. Ausb. 0.50 g (88 %) 50, das identisch war (^{1}H-NMR, IR) mit dem nach Versuch 28) hergestellten Produkt.

32) N-(3-Benzoyl-2-phenyl2-propenyl)-N-methoxycarbonylmethyl-pyrrolidinium-bromid (57)

Analog Versuch 3) aus 1.43 g (10 mmol) 25 und 3.02 g (10 mmol) ß-Brommethylchalcon 56. Ausb. 3.20 g (93 %), farblose Kuben (aus Chloroform/Essigester), Schmp. 149-150°C.

$C_{23}H_{26}BrNO_3$	Ber.	C 62.17	H 5.90	N 3.15
(444.4)	Gef.	C 62.48	H 6.01	N 3.14

33) 3-Benzoyl-4-phenyl-2-pyrrolidino-4-penten-säuremethylester (61)

Analog Versuch 25) aus 0.44 g (1 mmol) 57 und 0.1 g (4 mmol) NaH (30 h). Ausb. 0.32 g (90 %), gelbes Öl. Nach Reinigung durch Dickschichtchromatographie mit Ether als Laufmittel (R_F=0.79-0.89) und Umkrist. aus Methanol/Wasser erhielt man 0.20 g (58 %) farblose, verfilzte Nädelchen, Schmp. 68°C.

$C_{23}H_{25}NO_3$	Ber.	C 76.01	H 6.93	N 3.85
(363.5)	Gef.	C 76.02	H 6.95	N 3.93

34) 2,3,5,6,-Tetrahydro-3-hydroxy-2-methoxycarbonyl-1,1-tetramethylen-3,5-diphenyl-pyridinium-bromid (62)

0.89 g (2 mmol) 57, gelöst in 10 ml Methylenchlorid, wurden bei 0°C mit 0.26 g (2 mmol) Hünigbase versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemp. schied sich nach ca. 30 min ein strohgelber Feststoff ab. Nach Absaugen, Waschen mit Essigester und Umkrist. aus Ethanol/Essigester erhielt man 0.64 g (72 %), farbloses, feinkristallines Pulver. Schmp. 227°C (Zers.).

$C_{23}H_{26}BrNO_3$	Ber.	C 62.17	H 5.90	N 3.15
(444.4)	Gef.	C 62.13	H 5.93	N 3.28

35) Umsetzung von 62 mit NaH

Analog Versuch 25) aus 0.22 g (0.5 mmol) 62 und 0.05 g (2 mmol) NaH. Ausb. 0.11 g (63 %) Feststoff, oder mit dem nach 33) hergestellten Produkt identisch war.

36) 1-(2-Methoxycarbonyl-2-propenyl)-1,1-dimethyl-hydrazinium-bromid (66a)

0.90 g (15 mmol) Dimethylhydrazin in 20 ml Ether wurden bei Raumtemp. zu 2.70 g (15 mmol) 15a in 20 ml Ether unter Rühren zugetropft. Nach 20 h wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Chloroform/Essigester umkrist. Ausb. 2.60 g (72 %), perlmuttschimmernde Plättchen, Schmp. 113°C.

$C_7H_{15}BrN_2O_2$	Ber.	C 35.16	H 6.32	N 11.71
(239.1)	Gef.	C 35.09	H 6.16	N 11.48

37) 1-(2-Methoxycarbonyl-3-phenyl-2-propenyl)-1,1-dimethyl-hydrazinium-bromid (66b)

Analog Versuch 36) aus 0.90 g (15 mmol) Dimethylhydrazin und 3.83 g (15 mmol) 16. Ausb. 4.2o (98 %), farblose Rhomben (aus Chloroform/Essigester), Schmp. 136-137°C.

$C_{13}H_{19}BrN_2O_2$	Ber.	C 49.54	H 6.08	N 8.89
(315.2)	Gef.	C 49.81	H 6.12	N 9.01

38) 2-(2-Dimethylhydrazino-methyl)-acrylsäure-methylester (68a)

1.20 g (5 mmol) 66a wurden in 40 ml Ether/Methylenchlorid (1:3) suspendiert, 0.65 g (5 mmol) Hünigbase zupipettiert und die Mischung 3 Tage lang bei Raumtemp. gerührt. Dann

wurde die Reaktionslösung zweimal mit Wasser gewaschen, die organ. Phase über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. verdampft. Destillation des Rückstandes im Kugelrohr lieferte ein blaßgelbes Öl. Ausb. 0.40 g (50 %), Sdp. 150°C/ 16 mbar

$C_7H_{14}N_2O_2$	Ber.	C 53.15	H 8.92	N 17.70
(158.2)	Gef.	C 52.90	H 8.84	N 17.46

39) 2-[(2-Dimethyl-hydrazino)-phenyl-methyl]-acrylsäure-methylester (68b)

Analog Versuch 38) aus 1.58 g (5 mmol) 66b und 0.65 g (5 mmol) Hünigbase. Ausb. 0.70 g (60 %), blaßgelbes Öl, Sdp. 145°C/ 0.01 mbar

$C_{13}H_{18}N_2O_2$	Ber.	C 66.64	H 7.74	N 11.96
(243.3)	Gef.	C 66.70	H 7.62	N 11.87

40) 1-(2-Benzoyl-3-phenyl-2-propenyl)1,1-dimethyl-hydrazinium-bromid (69a)

Analog Versuch 36) aus 3.02 g (10 mmol) 32 und 0.60 g (10 mmol) Dimethylhydrazin. Ausb. 1.30 g (36 %), farbloses Kristallpulver, Schmp. 191-192°C (Zers.)

$C_{18}H_{21}BrN_2O$	Ber.	C 59.84	H 5.86	N 7.75
(361.3)	Gef.	C 60.13	H 5.91	N 7.68

41) 4-Benzyliden-1,1-dimethyl-3-phenyl-2-pyrazolinium-bromid (72a)

Eine Lösung von 6.04 g (20 mmol) 32 in 20 ml Aceton wurde bei 0°C mit 1.20 g (20 mmol) Dimethylhydrazin versetzt, kurz gerührt und die Lösung nach Erwärmen auf Raumtemp. über Nacht stehen gelassen. Dann wurde die Mischung im Kühlschrank ab-

gekühlt, nach 2o h der gebildete Feststoff abgesaugt, mit Aceton und dann mit Ether gewaschen und umkrist. Durch Zugabe von Essigester zur Mutterlauge konnte weiteres Produkt gewonnen werden. Ausb. 5.56 g (81 %), farbloses, feinkristallines Pulver (aus Chloroform/Essigester), Schmp. 202°C.

$C_{18}H_{19}BrN_2$	Ber.	C 62.98	H 5.58	N 8.16
(343.3)	Gef.	C 62.66	H 5.58	N 8.02

42) 4-Benzyliden-1,1,3-trimethyl-2-pyrazolinium-bromid (72b)

Analog Versuch 41) aus 3.65 g (15 mmol) 33 und 0.9o g (15 mmol) 1,1-Dimethylhydrazin. Ausb. 3.20 g (76 %), farblose, wattige Nädelchen (aus Ethanol/Chloroform), Schmp. 228°C (Zers.).

$C_{13}H_{17}BrN_2$	Ber.	C 55.53	H 6.10	N 9.96
(281.2)	Gef.	C 55.21	H 6.27	N 9.87

43) 1H-6H-1,1-Dimethyl-3,5-diphenyl-pyridazinium-bromid (74)

Analog Versuch 41) aus 1.51 g (5 mmol) 56 und 0.30 g (5 mmol) Dimethylhydrazin. Ausb. 1.08 g (63 %), blaßgelbe Nädelchen (aus Chloroform/Essigester), Schmp. 171°C (Zers.).

$C_{18}H_{19}BrN_2$	Ber.	C 62.98	H 5.58	N 8.16
(343.3)	Gef.	C 62.62	H 5.59	N 8.32

44) 3-Hydroxy-1,1-dimethyl-4-methyliden-3-phenyl-pyrazolidinium-chlorid (75)

1.20 g (20 mmol) Dimethylhydrazin in 10 ml Aceton wurden zu einer auf -10°C gekühlten Lösung von 3.60 g (20 mmol) 24a in 10 ml Aceton unter Rühren zugetropft. Danach wurde die Mischung noch 30 min bei derselben Temp. gerührt, der entstandene Niederschlag schnell abgesaugt, mit Ether gewaschen

und aus Chloroform/Ether unter Feuchtigkeitsausschluß umkristallisiert. Ausb. 2.45 g (51 %), farblose Sternchen, Schmp. 156°C.

$C_{12}H_{17}ClN_2O$	Ber.	C 59.87	H 7.12	N 11.64
(240.7)	Gef.	C 60.02	H 6.91	N 11.77

45) 1,1-Dimethyl-4-methyliden-3-phenyl-2-pyrazolinium-tetrafluoroborat (76)

Zu einer Lösung von 0.24 g (1 mmol) 75 in 5 ml Methylenchlorid wurde 1 ml einer 50 %igen etherischen Lösung von HBF_4 zugegeben. Nach 10 min wurde die klare Lösung bis zur Trübung mit Ether versetzt und nach weiteren 10 min der gebildete Niederschlag abgesaugt. Ausb. 0.24 g (89 %), farblose, wattige Nädelchen (aus Methylenchlorid/Ether), Schmp. 106°C.

$C_{12}H_{15}BF_4N_2$	Ber.	C 52.59	H 5.52	N 10.22
(274.1)	Gef.	C 52.58	H 5.52	N 10.07

46) Umsetzung von 75 mit Hünigbase

0.24 g (1 mmol) 75 wurde zusammen mit 0.13 g (1 mmol) Hünigbase in Aceton 40 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Durch Zugabe von Ether konnte quant. das Ausgangsprodukt 75 zurückgewonnen werden.

47) Umsetzung von 75 mit NaH

Eine Lösung von 0.24 g (1 mmol) 75 in 10 ml absol. Methylenchlorid wurde mit 0.022 g (1 mmol) NaH versetzt und bei Raumtemp. 15 h gerührt. Nach Abtrennen unlöslicher Salze und Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man nur ein rotes, polymeres Öl.

48) [2-(2-Dimethylhydrazino)-1-methyliden]-ethyl-phenyl-keton (79)

30 ml einer etherischen Lösung von 4.50 g (25 mmol) 24a wurden zu 3.25 g (25 mmol) Hünigbase und 1.50 g (25 mmol) 1,1-Dimethylhydrazin in 30 ml Ether zugetropft und 20 h gerührt. Der gebildete Feststoff wurde abgetrennt und das Filtrat eingedampft. Der ölige Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit; Destillationsversuche führten zu Zersetzungsprodukten. Ausb. 1.08 g (21 %), gelbes Öl.

$C_{12}H_{16}N_2O$	Ber.	C 70.56	H 7.90	
(204.3)	Gef.	C 70.37	H 7.81	

Der Feststoff bestand aus einem Gemisch von Hünigbasehydrochlorid und 81 (Chlorid), woraus 81 auch durch mehrmaliges Umkrist. aus Chloroform/Ether nicht rein abgetrennt werden konnte.

49) 4-Benzoyl-1,1-dimethyl-pyrazolidinium-perchlorat (81)

Zu 2.70 g (15 mmol) 24a in 25 ml siedendem Ether wurden 0.9o g (15 mmol) Dimethylhydrazin innerhalb 1 h zugetropft und danach die Mischung noch 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen, in 15 ml Wasser aufgenommen und mit gesättigter $NaClO_4$-Lösung versetzt. Der dabei entstandene Feststoff wurde aus Ethanol umkrist. Ausb. 1.28 g (28 %), farblose Plättchen, Schmp. 164°C.

$C_{12}H_{17}ClN_2O_5$	Ber.	C 47.30	H 5.62	N 9.19
(304.7)	Gef.	C 47.02	H 5.66	N 9.18

50) Umsetzung von 81 mit NaH

Analog Versuch 47) aus 0.60 g (2 mmol) 81 und 0.045 g NaH. Man erhielt nur ein rotgelbes, polymeres Öl.

51) 1,4-Dimethyl-3-phenyl-pyrazol (83)[76]

0.69 g (15 mmol) Methylhydrazin wurden bei 0°C zu 2.70 g (15 mmol) 24a, gelöst in 25 ml Aceton, zupipettiert. Dabei fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus. Nach 24 h bei 25°C wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 40 ml Ether versetzt und 2x mit 10 ml 5n NaOH ausgeschüttelt. Die organ. Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand destilliert. Ausb. 1.85 g (67 %).

52) Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Sulfoniumsalze (91)

Teil A)

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung aus 1.06 g (10 mmol) Thioglykolsäuremethylester(88) und 1.01 g (10 mmol) Triethylamin in 20 ml Methylenchlorid wurden 10 mmol des Allylhalogenids in 20 ml desselben Lösungsmittels zugetropft, und danach noch 2 Tage bei Raumtemp. stehen gelassen. Falls der Geruch von 88 noch vorhanden war, wurde kurz unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die organ. Phase wurde dreimal mit 20 ml Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösung des Sulfids 89 direkt zur weiteren Reaktion eingesetzt.

Teil B)

Dazu wurden 1.14 g (10 mmol) Fluorsulfonsäuremethylester zu der auf 0°C gekühlten Lösung von 89 zupipettiert und dann die Mischung 3-4 Tage bei Raumtemp. stehen gelassen.

Sollte das Sulfoniumsalz 91 isoliert werden, so konnte es durch Zugabe von Pentan ausgefällt werden. Nach mehrmaligem Waschen mit Ether wurden die Salze 91 in guten Ausb. als hygroskopische, zähe Öle erhalten. (Durch ^{1}H-NMR-Spektrum charakterisiert; siehe Tab. 2o)
Die Lösungen von 91 in Methylenchlorid konnten jedoch auch direkt mit Hünigbase zu den Sulfiden 95 umgesetzt werden.

53) (2-Benzoyl-2-propenyl)-(methoxycarbonyl-methyl)-methyl-sulfonium-fluorsulfonat (91a)

Aus 1.80 g (10 mmol) 24a nach der allgem. Vorschrift 52)
Ausb. 2.90 g (80 %), strohgelbes Öl

$C_{14}H_{17}FO_6S_2$ (364.4)

54) (2-Benzoyl-3-phenyl-2-propenyl)-(methoxycarbonylmethyl)-methyl-sulfonium-fluorsulfonat (91b)

Aus 3.02 g (10 mmol) 32 nach der allgem. Vorschrift 52)
Ausb. 3.60 g (82 %), gelbes Öl

$C_{2o}H_{21}FO_6S_2$ (440.5)

55) (3-Benzoyl-2-phenyl-2-propenyl)-(methoxycarbonylmethyl)-methyl-sulfonium-fluorsulfonat (91c)

Aus 3.02 g (10 mmol) 56 nach der allgemeinen Vorschrift 52)
Ausb. 3.17 g (72 %), grünliches Öl.

$C_{2o}H_{21}FO_6S_2$ (440.5)

$C_{18}H_{19}ClO_5S$	Ber.	C 56.47	H 5.00
(382.9)	Gef.	C 56.43	H 5.22

62) (2-Acetyl-3-phenyl-2-propenyl)-dimethyl-sulfonium-perchlorat (1o2b)

Zu einer Lösung von 4.78 g (20 mmol) 33 in 20 ml Aceton wurden 1.36 g (22 mmol) Dimethylsulfid zupipettiert und 3 Tage bei Raumtemp. stehen gelassen. Nach Zugabe von 20 ml Ether wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausb. 5.35 g (90 %), farblose, schwach hygroskopische Quader (aus Aceton/Ether), Schmp. 106°C.

Analyse für das Bromid:

$C_{13}H_{17}BrOS$	Ber.	C 51.83	H 5.69	S 10.64
(301.3)	Gef.	C 51.99	H 5.76	S 10.58

3.01 g (10 mmol) des Feststoffes(Bromid) wurden in 10 ml Aceton/Methylenchlorid (1:1) gelöst und mit 1.23 g (10 mmol) Natriumperchlorat 20 h gerührt. Nach Filtration tropfte man zur Lösung Ether bis zur Trübung zu, wobei 2.87 g (89 %) farblose Speere auskristallisierten; Schmp. 126-127°C (Zers.).

63) (2-Methoxycarbonyl-2-propenyl)-dimethyl-sulfonium-perchlorat (1o2c)

Analog Versuch 61) aus 4.50 g (25 mmol) 15a. Ausb. 4.44 g (68 %), farblose Rhomben (aus Methylenchlorid/Ether), Schmp. 75°C.

$C_7H_{13}ClO_6S$	Ber.	C 32.25	H 5.03
(260.7)	Gef.	C 32.43	H 5.03

64) (2-Benzoyl-2-propenyl)-dimethyl-sulfonium-perchlorat (1o2d)

Analog Versuch 61) aus 4.50 g (25 mmol) 24a. Ausb. 2.30 g (30 %), farbloses Kristallpulver (aus Methylenchlorid/Ether), Schmp. 106°C.

$C_{12}H_{15}ClO_5S$ (3o6.8)	Ber.	C 46.98	H 4.93	
	Gef.	C 46.63	H 4.84	

65) (α -Methoxymethyl)-acrylophenon (103)

Zu 0.61 g (2 mmol) 1o2d in 15 ml Methylenchlorid/Methanol (1:1) wurden 0.26 g (2 mmol) Hünigbase zugegeben und die Lösung bei Raumtemp. 24 h gerührt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 20 ml Ether aufgenommen, zweimal mit Wasser gewaschen und die organ. Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Verdampfen des Ethers lieferte 0.25 g (71 %) einer blaßgelben Flüssigkeit. Die Charakterisierung erfolgte nur durch spektroskopische Daten (siehe Tab. 23)

$C_{11}H_{12}O_2$ (176.2)

66) (2-Benzoyl-2-propenyl)-ethyl-diisopropyl-ammonium-perchlorat (1o4a)

0.61 g (2 mmol) 1o2d wurden zusammen mit 0.26 g (2 mmol) Hü.base in 10 ml Methylenchlorid/Aceton (1:1) 10 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen und Zugabe von Essigester kristallisierte im Kühlschrank ein farbloser Feststoff. Ausb. 0.29 g (40 %), farblose Sternchen (aus Methylenchlorid/Essigester), Schmp. 167°C.

$C_{18}H_{28}ClNO_5$ (373.9)	Ber.	C 57.83	H 7.55	N 3.75
	Gef.	C 57.99	H 7.82	N 3.77

67) Ethyl-diisopropyl-(2-methoxycarbonyl-2-propenyl)-ammonium-perchlorat (1o4b)

Analog Versuch 66) aus 0.52 g (2 mmol) 1o2c. Ausb. 0.32 g (49 %), farblose Nädelchen (aus Aceton/Ether), Schmp. 122-123°C.

$C_{13}H_{26}ClNO_6$	Ber.	C 47.63	H 7.99	N 4.27
(327.8)	Gef.	C 47.50	H 8.06	N 4.16

68) (1-Methyliden-3-methylthio-2-phenyl-propyl)-phenyl-keton (1o8a)

Zu einer auf -40°C gekühlten Suspension von 1.92 g (5 mmol) 1o2a in 30 ml absol. THF wurden 0.68 g (6 mmol) Kalium-tert-butylat zugegeben, wobei sich die Mischung sofort rot färbte. Danach wurde unter Rühren langsam (2 h) auf Raumtemp. erwärmt und noch 1 h gerührt; die rote Farbe verschwand dabei und ging in gelb über. Anschließend wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt, der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die organ. Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Ethers wurde der ölige Rückstand im Kugelrohrofen destilliert. Ausb. 0.60 g (42 %), gelbes Öl, Sdp. 240°C/0.01 mbar.

$C_{18}H_{18}OS$	Ber.	C 76.56	H 6.42	S 11.35
(282.4)	Gef.	C 76.16	H 6.25	S 11.66

69) Methyl-(1-methyliden-3-methylthio-2-phenyl-propyl)-keton (1o8b)

Analog Versuch 68) aus 2.40 g (8 mmol) 102b und 1.0 g (9 mmol) Kalium-tert-butylat. Ausb. 1.50 g (85 %), strohgelbes Öl, Sdp. 180°C/0.01 mbar.

$C_{13}H_{16}OS$	Ber.	C 70.87	H 7.32	S 14.55
(220.3)	Gef.	C 71.11	H 7.27	S 14.19

7o) Umsetzung von 1o2d mit Kalium-tert-butylat

Analog Versuch 68) mit 0.62 g (2 mmol) 102d und 0.34 g (3 mmol) Kalium-tert-butylat.
Man erhielt nur ein unidentifizierbares gelbes Öl.

71) (2-Benzoyl-3-phenyl-2-propenyl-sulfonyl)-essigsäure-methylester (1o9a)

Nach Teil A der allgem. Vorschrift 52) wurde eine Lösung von 50 mmol des Sulfids 89b in 200 ml Methylenchlorid hergestellt. Zu dieser Lösung wurde unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 18.90 g (110 mmol) m-Chlorperbenzoesäure in 100 ml trockenem Methylenchlorid zugetropft und danach die Mischung noch 5 Tage bei Raumtemp. gerührt. Nach Ausschütteln zuerst mit Wasser, dann mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung, Trocknen der organ. Phase über Na_2SO_4 und Einengen der Lösung im Vakuum erhielt man ein blaßgelbes Öl, das allmählich kristallisierte. Ausb. 10.40 g (58 %), farblose, verfilzte Nädelchen (aus Chloroform/Ether), Schmp. 139-140°C.

$C_{19}H_{18}O_5S$	Ber.	C 63.67	H 5.06	S 8.95
(358.4)	Gef.	C 63.92	H 5.15	S 8.97

72) (2-Acetyl-3-phenyl-2-propenyl-sulfonyl)-essigsäure-methylester (1o9b)

Analog zu Teil A der allgemeinen Vorschrift 52) und analog Versuch 71) aus 4.86 g (20 mmol) 33, 2.12 g (20 mmol) Thioglykolsäuremethylester, 2.60 g (20 mmol) Hünigbase und 7.74 g (45 mmol) m-Chlorperbenzoesäure. Ausb. 4.0 g (68 %), farb-

lose Plättchen (aus Benzol/n-Hexan), Schmp. 100-101°C.

$C_{14}H_{16}O_5S$	Ber.	C 56.74	H 5.44
(296.3)	Gef.	C 56.34	H 5.49

73) (2-Benzoyl-2-propenyl-sulfonyl)-essigsäuremethylester (109c)

Analog Teil A der allgemeinen Vorschrift 52) und analog 71) aus 4.03 g (22.4 mmol) 24a, 2.37 g (22.4 mmol) Thioglykolsäuremethylester, 2.91 g (22.4 mmol) Hünigbase und 8.85 g (51 mmol) m-Chlorperbenzoesäure. Ausb. 3.90 g (62 %), farblose Nädelchen (aus Chloroform/Ether), Schmp. 59°C.

$C_{13}H_{14}O_5S$	Ber.	C 55.31	H 5.00	S 11.36
(282.3)	Gef.	C 55.29	H 5.15	S 11.12

74) 4-Benzyliden-4,5-dihydro-3-phenyl-thiophen-1,1-dioxid-2-carbonsäuremethylester (111a)

Zu einer Suspension von 1.44 g (4 mmol) 109a in 25 ml Methanol wurden 0.50 g (4.5 mmol) Kalium-tert-butylat zugegeben und die Mischung über Nacht gerührt. Bei Zugabe von 50 ml Wasser fiel ein flockiger Niederschlag aus, der abgenutscht und getrocknet wurde. Ausb. 0.93 g (68 %), farblose Säulen (aus Chloroform/Ether), Schmp. 170-171°C.

$C_{19}H_{16}O_4S$	Ber.	C 67.03	H 4.74	S 9.42
(340.4)	Gef.	C 66.73	H 4.84	S 9.35

75) 4-Benzyliden-4,5-dihydro-3-methyl-thiophen-1,1-dioxid-2-carbonsäuremethylester (111b)

Analog Versuch 74) aus 0.89 g (3 mmol) 109b und 0.38 g (3.3 mmol) Kalium-tert-butylat. Ausb. 0.41 g (49 %), farb-

lose Nädelchen (aus Ethanol/Wasser), Schmp. 214-215°C.

$C_{14}H_{14}O_4S$	Ber.	C 60.42	H 5.07	S 11.52
(278.3)	Gef.	C 60.35	H 4.91	S 11.40

76) Natrium-3-benzoyl-1-methoxycarbonyl-2-phenyl-3-butensulfinat (112)

Zu 40 ml einer Lösung von 1.43 g (4 mmol) 109a in absol. Methylenchlorid wurden 0.19 g (ca. 8 mmol) NaH zugegeben, und die Mischung bis zur Beendigung der Gasentwicklung (3 min) gerührt. Nach Abtrennen unlöslicher Salze mit Hilfe einer Fritte unter Luftausschluß wurde die Lösung auf 10 ml konzentriert und 50 ml trockener Ether zugetropft. Der ausgefallene Feststoff wurde abgefrittet, nochmals aus Methylenchlorid/Ether umgefällt und i.Vak. getrocknet. Ausb. 1.30 g (86 %), farbloses Pulver, Schmp. 121-123°C. Das Produkt kristallisiert mit 0.25 CH_2Cl_2.

$C_{19}H_{17}NaO_5S$ 0.25 CH_2Cl_2	Ber.	C 57.62	H 4.50	
(401.2)	Gef.	C 57.24	H 4.39	

77) 4-Benzoyl-3-phenyl-tetrahydrothiophen-1,1-dioxid-2-carbonsäure-methylester (113)

2.0 g (5.0 mmol) 112 wurden in 20 ml 95 %igem Ethanol 5 h lang bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde filtriert und eingeengt. Man erhielt ein Öl, das allmählich kristallisierte. Ausb. 0.75 g (41 %), farblose Speere (aus Ethanol/Wasser), Schmp. 187°C.

$C_{19}H_{18}O_5S$	Ber.	C 63.67	H 5.06	S 8.95
(358.4)	Gef.	C 63.95	H 5.12	S 8.63

78) Allyl-sulfonyl-essigsäuremethylester (115)

Zu einer Lösung von 4.32 g (30 mmol) S-Allylthioessigsäure-methylester in 20 ml Eisessig wurden unter Eiskühlung 10 ml 3o-prozentige Wasserstoffperoxidlösung zugetropft und die Mischung über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde auf 10 ml eingeengt, 50 ml Methylenchlorid zugegeben und mit Wasser, $NaHCO_3$-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organ. Phase und Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. erhielt man eine gelbe Flüssigkeit, die i.Vak. destilliert wurde. Ausb. 3.64 g (68 %), farblose Flüssigkeit, Sdp. 85°C/0.01 mbar.

$C_6H_{10}O_4S$	Ber.	C 40.44	H 5.66	S 17.99
(178.2)	Gef.	C 40.36	H 5.83	S 17.69

79) Umsetzung von 115 mit Lithiumdiisopropylamid

Zu einer Lösung von 5 mmol Lithiumdiisopropylamid in 30 ml absol. THF wurden bei -40°C 0.89 g (5 mmol) 115 in 10 ml THF zugetropft. Dabei entstand sofort ein farbloser, flockiger Feststoff. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung auf Raumtemp. gebracht, der Feststoff unter Feuchtigkeitsausschluß mittels einer Fritte abgetrennt und danach in 20 ml Methylenchlorid aufgenommen. Zugabe von 5 ml 2n HCl, kurzes Rühren, Phasentrennung, Trocknen der organ. Phase über Na_2SO_4 und Einengen des Lösungsmittels lieferte 0.71 g (8o %), gelbes Öl; identisch (IR, NMR) mit dem Ausgangsprodukt 115.

80) Isomerisierung von 115

0.60g (3.4 mmol) 115 wurden zusammen mit 0.44 g (3.4 mmol) Hünigbase 5 Tage lang in 10 ml Acetonitril unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Kugelrohrofen destilliert. Ausb. 0.49 g (80 %),

farblose Flüssigkeit, Sdp. 80-100°C/0.01 mbar.

Gemisch aus 115 und 118 (1:2)

$C_6H_{10}O_4S$	Ber.	C 40.44	H 5.66
(178.2)	Gef.	C 40.54	H 5.69

81) 2-Dimethylamino-1-(2-methoxycarbonyl-2-propenyl)-1-pyrrolinium-bromid (128a)

10 ml einer etherischen Lösung von 1.92 g (15 mmol) 2-Dimethylamino-1-pyrrolin (127) wurden unter Rühren bei Raumtemp. zu 2.70 g (15 mmol) 15a, gelöst in 20 ml wasserfreiem Ether zugetropft. Dabei schied sich sofort ein farbloser Feststoff ab. Die Mischung wurde über Nacht gerührt, der Niederschlag unter Feuchtigkeitsausschluß mit Hilfe einer Fritte abgetrennt und mehrmals mit Ether gewaschen. Ausb. 3.60 g (83 %), farbloses, hygroskopisches Kristallpulver. Zur Analyse wurde ein kleiner Teil aus Aceton umkrist. Farblose Nädelchen, Schmp. 126-127°C.

$C_{11}H_{19}BrN_2O_2$	Ber.	C 45.37	H 6.58	N 9.62
(219.2)	Gef.	C 44.99	H 6.32	N 9.58

82) 2-Dimethylamino-1-(2-methoxycarbonyl-3-phenyl-2-propenyl)-1-pyrrolinium-perchlorat (128c)

Analog Versuch 81) aus 0.90 g (8 mmol) 127 und 2.04 g (8 mmol) 16. Ausb. 2.40 g (82 %), hygroskopisches Pulver (Bromid). Der Feststoff (Bromid) wurde in 20 ml Aceton/Essigester (1:1) gelöst und mit 0.98 g (8 mmol) wasserfreiem Natriumperchlorat 2 Tage lang gerührt. Nach Filtration und Zugabe von Ether bis zur Trübung kristallisierten im Kühlschrank farblose, körnige Kristalle. Ausb. 1.75 g (57 %), Schmp. 110-112°C.

$C_{17}H_{23}ClN_2O_6$	Ber.	C 52.79	H 5.99	N 7.24
(386.8)	Gef.	C 52.58	H 6.03	N 7.08

83) 1-(2-Benzoyl-2-propenyl)-2-dimethylamino-1-pyrrolinium-perchlorat (128e)

2.24 g (20 mmol) 127 wurden bei -78°C zu einer Lösung von 3.60 g (20 mmol) 24a in 30 ml wasserfreiem Aceton zupipettiert und die Lösung dann 5 Tage bei -20°C belassen. Bei Zugabe von Ether fiel ein farbloses Öl aus. Nach Abdekantieren von der überstehenden Lösung wurde das Öl in Wasser aufgenommen und mit einer gesättigten $NaClO_4$-Lösung versetzt, wobei ein Feststoff ausfiel. Ausb. 5.85 g (82 %), farblose, körnige Kristalle (aus Chloroform/Ether), Schmp. 108°C.

$C_{16}H_{21}ClN_2O_5$	Ber.	C 53.86	H 5.93	N 7.85
(356.8)	Gef.	C 54.27	H 5.92	N 7.47

84) 2-Dimethylamino-3-(2-methoxycarbonyl-2-propenyl)-1-pyrrolin (131a)

Eine Suspension von 1.46 g (5 mmol) 128a in 30 ml absol. THF wurde mit ca. 0.20 g (8 mmol, Überschuß) NaH versetzt und die Mischung bis zur Beendigung der volumetrisch verfolgten Wasserstoffentwicklung gerührt (15 h). Nach Abtrennen unlöslicher Salze mit Hilfe einer Fritte unter Stickstoff und Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand im Kugelrohrofen destilliert. Ausb. 1.0 g (95 %), farbloses Öl, Sdp. 140°C/0.01 mbar. Das Öl kristallisiert im Kühlschrank; Schmp. 39-40°C.

$C_{11}H_{18}N_2O_2$	Ber.	C 62.83	H 8.63	N 13.32
(210.3)	Gef.	C 62.98	H 8.79	N 13.32

85) 2-Dimethylamino-3-(2-methoxycarbonyl-1-phenyl-2-propenyl)-1-pyrrolin (131b)

Analog Versuch 84)aus 1.16 g (3 mmol) 128c und 0.1 g (4 mmol) NaH (4 h). Ausb. 0.48 g (56 %), farbloses Kristallpulver (aus Chloroform/Hexan), Schmp. 156-158°C.

$C_{17}H_{22}N_2O_2$	Ber.	C 71.30	H 7.74	N 9.78
(286.4)	Gef.	C 70.92	H 7.54	N 9.38

86) 3-(2-Benzoyl-2-propenyl)-2-dimethylamino-1-pyrrolin (131c)

Analog Versuch 84) aus 1.78 g (5 mmol) 128e und 0.2o g (8 mmol) NaH (20 h). Ausb. 0.91 g (71 %), farbloses Öl, Sdp. 175°C/ 0.01 mbar.

$C_{16}H_{20}N_2O$	Ber.	C 74.97	H 7.86	N 10.93
(256.4)	Gef.	C 75.20	H 8.07	N 10.86

87) 3-(2-Benzoyl-2-propenyl)-2-dimethylamino-1-pyrrolinium-chlorid (132)

0.56 g (5 mmol) 127 und 0.90 g (5 mmol) 24a wurden in 10 ml Aceton bei 0°C vereinigt und die Mischung 3 Tage bei Raumtemp. stehen gelassen. Beim Abkühlen im Kühlschrank kristallisierte ein Feststoff aus. Ausb. 1.10 g (75 %), farblose, unregelmäßige Quader (aus Aceton), Schmp. 170-171°C.

$C_{16}H_{21}ClN_2O$	Ber.	C 65.57	H 7.23	N 9.57
(292.7)	Gef.	C 65.36	H 7.26	N 9.70

88) 1-Allyl-2-dimethylamino-1-pyrrolinium-bromid (133)

Analog Versuch 81), allerdings 5 Tage lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, aus 2.24 g (20 mmol) 127 und 1.96 g (20 mmol) Allylbromid. Ausb. 2.80 g (61 %), farblose, stark hygroskopische Sterne, Schmp. 140°C (ab 90°C glasig).

$C_9H_{17}BrN_2$	Ber.	C 46.36	H 7.35	N 12.01
(233.2)	Gef.	C 45.53	H 7.50	N 11.90

89) Umsetzung von 133 mit NaH

Analog Versuch 84) mit 0.46 g (2 mmol) 133 und 0.12 g (5 mmol) NaH. Es resultierte nur ein unidentifizierbares rotes Öl.

90) [2- Ethyl-(2-ethoxycarbonyl-2-propenyl)-amino] -1-methyl-1-pyrrolinium-bromid (137a)

Analog Versuch 81) aus 0.76 g (6 mmol) 136 und 1.15 g (6 mmol) 15b. Ausb. 0.85 g (71 %), körnige, hygroskopische Kristalle (aus Chloroform/Essigester), Schmp. 93-94°C.

$C_{13}H_{24}BrN_2O_2$	Ber.	C 48.76	H 7.55	N 8.75
(320.3)	Gef.	C 48.99	H 7.54	N 8.50

91) [2- Ethyl-(2-methoxycarbonyl-3-phenyl-2-propenyl)-amino] -1-methyl-1-pyrrolinium-tetrafluoroborat (137b)

Analog Versuch 82) aus 1.89 g (15 mmol) 136, 3.83 g (15 mmol) 16 und 2.04 g (15 mmol) Kaliumtetrafluoroborat. (2 Tage, in Aceton). Ausb. 1.50 g (26 %), körnige Kristalle (aus Methylenchlorid/Ether), Schmp. 92-93°C.

$C_{18}H_{25}BF_4N_2O_2$	Ber.	C 55.69	H 6.49	N 7.22
(388.2)	Gef.	C 55.46	H 6.43	N 7.16

92) 2-[(2-Benzoyl-2-propenyl)-ethyl-amino]-1-methyl-1-pyrrolinium-perchlorat (137c)

Eine Lösung von 1.26 g (10 mmol) 136 in 10 ml trockenem Aceton wurde bei 0°C zu einer Lösung von 2.24 g (10 mmol) 24b und 1.23 g (10 mmol) Natriumperchlorat in 10 ml Aceton zugetropft und die Mischung drei Tage lang gerührt. Nach Zugabe von 30 ml Methylenchlorid und Filtration unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 30 ml Essigester und danach Ether bis zur Trübung zugetropft. Im Kühlschrank kristallisierten farblose Kristalle. Ausb. 1.50 g (40 %), farblose Kristalle (aus Methylenchlorid/Essigester), Schmp. 103-104°C.

$C_{17}H_{23}ClN_2O_5$	Ber.	C 55.06	H 6.25	N 7.55
(370.8)	Gef.	C 54.69	H 6.14	N 7.40

93) 3-(2-Ethoxycarbonyl-2-propenyl)-2-ethylimino-1-methyl-pyrrolidin (139)

Analog Versuch 84) aus 1.60 g (5 mmol) 137a und 0.20 g (8 mmol) NaH. Ausb. 1.08 g (91 %), farbloses Öl, Sdp. 150°C/0.01 mbar.

$C_{13}H_{22}N_2O_2$	Ber.	C 65.52	H 9.31	N 11.75
(238.3)	Gef.	C 65.77	H 9.61	N 11.60

94) 2-Ethyl-5-hydroxy-9-methyl-4-methyliden-5-phenyl-2,9-diaza-bicyclo[4.3.0]-nonan-1-ylium-chlorid (141)

Eine Lösung von 1.85 g (5 mmol) 137c in 20 ml Aceton wurde mit 0.65 g (5 mmol) Hünigbase versetzt und die Mischung gerührt. Im Verlauf von 5 min schied sich ein farbloser Fest-

stoff ab, der nach 2 h abgesaugt und mit Aceton und dann mit Ether gewaschen wurde. Ausb. 1.30 g (79 %), farblose Kristalle (aus Chloroform/Essigester), Schmp. 164-166°C.

$C_{17}H_{23}ClN_2O$	Ber.	C 66.55	H 7.55	N 9.13
(306.8)	Gef.	C 66.92	H 7.54	N 8.95

95) 4-Benzyliden-2-ethyl-5-hydroxy-9-methyl-5-phenyl-2,9-diaza-bicyclo[4.3.0]-nonan-1-ylium-perchlorat (144a)

Zu 4.51 g (15 mmol) 32 in 30 ml Ether/Methylenchlorid (3:1) wurden 1.70 g (15 mmol) 136 in 10 ml desselben Lösungsmittelgemisches bei -40°C zugetropft und die Mischung langsam auf Raumtemp. gebracht. Nach 24-stündigem Rühren wurde die überstehende Lösung von dem abgeschiedenen Öl abgegossen, dieses in 30 ml Aceton gelöst und mit 1.95 g (15 mmol) Hünigbase versetzt. Nach abermaligem 24-stündigem Rühren war ein feinkristalliner Feststoff entstanden. Das Produkt (Bromid) wurde abgesaugt und mit viel Ether gewaschen. Ausb. 5.30 g (82 %), farbloses Pulver. Zur Analyse wurde ein Teil mit wäßriger $NaClO_4$-Lösung in Aceton/Wasser ins Perchlorat übergeführt. Farblose Rhomben (aus Ethanol/Wasser), Schmp. 180-181°C.

$C_{23}H_{27}ClN_2O_5$	Ber.	C 61.81	H 6.09	N 6.22
(446.9)	Gef.	C 62.15	H 6.23	N 6.13

96) 4-Benzyliden-2-ethyl-5-hydroxy-5,9-dimethyl-2,9-diaza-bicyclo[4.3.0]-nonan-1-ylium-perchlorat (144b)

Analog Versuch 95) aus 2.43 g (10 mmol) 33 und 1.26 g (10 mmol) 136. Ausb. 2.20 g (59 %), farbloses Pulver (Bromid). 1.0 g wurden ins Perchlorat übergeführt. Ausb. 0.90 g (85 %), farblose Nadeln (aus Ethanol/Wasser), Schmp. 190°C (ab 160°C glasig - Diastereomerengemisch).

$C_{18}H_{25}ClN_2O_5$	Ber.	C 56.18	H 6.55	N 7.28
(384.9)	Gef.	C 56.73	H 6.53	N 7.64

97) 1-(2-Methoxycarbonyl-2-propenyl)-aza-cycloheptan-2-dimethyliminium-perchlorat (147a)

Zu 2.80 g (20 mmol) 146 in 25 ml Aceton wurden bei -50°C 3.60 g (20 mmol) 24a zugegeben, kurz gerührt und die Mischung auf Raumtemp. gebracht. Nach 3 Tagen wurde Ether zugegeben und der entstandene Niederschlag unter Stickstoff abgesaugt. Ausb. 4.50 g farblose Kristalle, die laut ^{1}H-NMR-Spektrum ca. 40-50 % des Hydrobromids von 146 enthielten.
Der Feststoff wurde in 20 ml Acetonitril/Methylenchlorid (1:2) aufgenommen, mit 2.5 g wasserfreiem $NaClO_4$ versetzt und 24 h gerührt. Nach Filtrieren von anorganischen Salzen wurde Ether zugetropft; im Kühlschrank kristallisierte eine farblose Kristallmasse aus. Ausb. 2.20 g (33 %), farblose Säulen (aus Methylenchlorid/Essigester), Schmp. 94-95°C.

$C_{13}H_{22}ClN_2O_6$	Ber.	C 46.09	H 6.84	N 8.27
(338.8)	Gef.	C 45.87	H 6.81	N 8.26

98) 1-(2-Benzoyl-2-propenyl)-aza-cycloheptan -2-dimethyliminium-chlorid (147b)

Eine Lösung von 2.80 g (20 mmol) 146 in 15 ml wasserfreiem Aceton wurde bei -50°C zu 3.60 g (20 mmol) 24a in 15 ml desselben Lösungsmittels zugetropft und die Mischung auf Raumtemp. gebracht. Nach 24 h wurde der entstandene Feststoff mittels einer Fritte abgesaugt und mit Aceton und danach mit Ether gewaschen. Ein kleiner Teil wurde zur Analyse umkristallisiert. Ausb. 5.80 g (91 %), farblose Kristalle (aus Aceton), Schmp. 149-150°C.

$C_{18}H_{25}ClN_2O$	Ber.	C 67.38	H 7.85	N 8.73
(320.9)	Gef.	C 67.02	H 8.03	N 8.50

99) 3-(2-Benzoyl-2-propenyl)-2-dimethylamino-3H-4,5,6,7-tetrahydro-azepin (149b)

Analog Versuch 4) aus 2.57 g (8 mmol) 147b und 0.24 g (10 mmol) NaH in 25 ml absol. Methylenchlorid (3 h). Ausb. 2.0 g (87 %), gelbes Öl, Sdp. 250°C/0.01 mbar. Das Produkt konnte durch mehrmaliges Destillieren im Kugelrohrofen, wobei es sich z.T. schon zersetzte, analysenrein erhalten werden.

$C_{18}H_{24}N_2O$	Ber.	C 76.02	H 8.51	N 9.85
(284.4)	Gef.	C 76.17	H 8.55	N 9.63

100) 3-(2-Methoxycarbonyl-2-propenyl)-aza-cycloheptan -2-dimethyl-iminium-perchlorat (150a)

3.39 g (10 mmol) 147a wurden unter Zusatz von 1.30 g (10 mmol) Hünigbase in 20 ml trockenem Acetonitril 2 Tage unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen und Zugabe von 20 ml Essigester und 30 ml Ether kristallisierte im Kühlschrank ein farbloser Feststoff. Ausb. 1.80 g (53 %), farblose Stäbchen (aus Chloroform/Essigester/Ether), Schmp. 108-109°C.

$C_{13}H_{23}ClN_2O_6$	Ber.	C 46.09	H 6.84	N 8.27
(338.8)	Gef.	C 46.23	H 6.86	N 8.06

101) 3-(2-Benzoyl-2-propenyl)-aza-cycloheptan -2-dimethyl-iminium-perchlorat (150b)

Zu einer Lösung von 1.60 g (5 mmol) 147b in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden 0.65 g (5 mmol) Hünigbase zupipettiert. Die Lösung färbte sich sofort tiefgelb und es fiel ein farbloser Feststoff aus, der sich nach 2 h wieder gelöst hatte. Nach 20 h wurde das Lösungsmittel i.Vak. verdampft, der Rückstand in 10 ml Wasser aufgenommen, 2x mit 10 ml Ether gewaschen und mit $NaClO_4$-Lösung versetzt. Dabei fiel ein farbloses Öl aus, das aus Ethanol/Wasser kristallisierte. Ausb. 1.10 g (57 %), farblose Sternchen (aus Ethanol/Wasser), Schmp. 121°C.

$C_{18}H_{25}ClN_2O_5$	Ber.	C 56.18	H 6.55	N 7.28
(384.9)	Gef.	C 56.61	H 6.82	N 7.51

102) 1-Methoxy-2-(2-methoxycarbonyl-2-propenyl)-2-aza-cycloheptan-1-ylium-perchlorat (152a)

Zu einer Lösung von 3.18 g (25 mmol) 151 und 3.08 g (25 mmol) wasserfreiem Natriumperchlorat in 20 ml wasserfreiem Acetonitril wurden 4.50 g (25 mmol) 15a zugegeben und die Mischung gerührt. Nach 4 Tagen wurden 30 ml Methylenchlorid zugegeben und das gebildete Natriumbromid mittels einer Fritte abgetrennt. Nach Zugabe von 10 ml Essigester und 40 ml Ether kristallisierten im Kühlschrank farblose Kristalle. Ausb. 3.70 g (46 %), farblose, hygroskopische Kristalle (aus Methylenchlorid/Ether), Schmp. 74°C.

$C_{12}H_{20}ClNO_7$	Ber.	C 44.25	H 6.19	N 4.30
(325.7)	Gef.	C 44.00	H 5.99	N 4.26

103) 2-(2-Benzoyl-2-propenyl)-1-methoxy-2-aza-cycloheptan-1-ylium-perchlorat (152b)

Analog Versuch 102) aus 3.81 g (30 mmol) 151, 3.69 g (30 mmol) Natriumperchlorat und 6.72 g (30 mmol) 24b. Ausb. 4.57 g (41 %), wattige Kristalle (aus Acetonitril/Ether), Schmp. 119-120°C.

$C_{17}H_{22}ClNO_6$	Ber.	C 54.92	H 5.96	N 3.77
(371.8)	Gef.	C 54.83	H 6.01	N 3.60

104) 2-Methoxy-3-(2-methoxycarbonyl-2-propenyl)-3H-4,5,6,7-tetrahydro-azepin (154)

Analog Versuch 4) aus 2.60 g (8 mmol) 152a und 0.24 g (10 mmol) NaH in 30 ml Methylenchlorid/THF (1:1). Ausb. 0.41 g (23 %), farblose Flüssigkeit, Sdp. 170°C/0.01 mbar.

$C_{12}H_{19}NO_3$	Ber.	C 63.98	H 8.50	N 6.22
(225.3)	Gef.	C 63.89	H 8.20	N 6.28

105) 2-(2-Methoxycarbonyl-2-propenyl)-1-methylthio-2-aza-cycloheptan-1-ylium-bromid (156a)

Analog Versuch 81) aus 3.58 g (25 mmol) 155 und 4.50 g (25 mmol) 15a, 2 Tage lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Ausb. 7.50 g (93 %), hygroskopische, farblose, verfilzte Nädelchen, Schmp. 144-145°C (Zers.).

$C_{12}H_{20}BrNO_2S$	Ber.	C 44.72	H 6.26	N 4.35
(322.3)	Gef.	C 44.30	H 6.47	N 4.30

106) 2-(2-Benzoyl-2-propenyl)-1-methylthio-2-aza-cycloheptan-1-ylium-perchlorat (156c)

Analog Versuch 81) aus 2.86 g (20 mmol) 155 und 3.60 g (20 mmol) 24a. Ausb. 3.90 g farblose Kristalle, die laut ^{1}H-NMR-Spektrum ca. 50 % Hydrobromid von 155 enthielten. Der Feststoff wurde analog Versuch 97) ins Perchlorat übergeführt. Ausb. 2.30 g (30 %), farblose Sternchen (aus Methylenchlorid/Essigester), Schmp. 150°C.

$C_{17}H_{22}ClNO_5S$	Ber.	C 52.64	H 5.72	N 3.61
(387.9)	Gef.	C 52.65	H 5.51	N 3.60

107) 4,5,6,7-Tetrahydro-1-(2-methoxycarbonyl-2-propenyl)-2-methylthio-azepin (157a)

3.23 g (10 mmol) 156a wurden in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst, 1.30 g (10 mmol) Hünigbase zugegeben und die Mischung bei Raumtemp. 10 min gerührt. Anschließend wurde mit 50 ml trockenem Ether versetzt, 10 min gerührt, das ausgefällte Hünigbasehydrochlorid über eine Fritte abgetrennt und das Lösungsmittel i.Vak. bei Raumtemp. abdestilliert.

Ausb. 2.26 g (94 %), gelbes Öl.

$C_{12}H_{19}NO_2S$	Ber.	C 59.72	H 7.93	N 5.80	S 13.28
(241.4)	Gef.	C 60.14	H 8.31	N 5.34	S 13.38

Beim Versuch, das Produkt i.Vak. zu destillieren, trat schon z.T. Umlagerung in 158a ein.

108) 3H-4,5,6,7-Tetrahydro-3-(2-methoxycarbonyl-2-propenyl)-2-methylthio-azepin (158a)

1.70 g (5.3 mmol) 156a wurden zusammen mit 0.68 g (5.3 mmol) Hünigbase in 20 ml wasserfreiem Chloroform 3 Tage unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde 2x mit 10 ml Wasser ausgeschüttelt und die organ. Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes erhielt man ein zähes, unangenehm riechendes Öl. Ausb. 0.60 g (47 %), gelbes Öl, Sdp. 200°C/0.01 mbar.

$C_{12}H_{19}NO_2S$	Ber.	C 59.72	H 7.93	N 5.80
(241.4)	Gef.	C 59.64	H 7.57	N 6.05

109) Umlagerung von 157a in 158a

0.24 g (1 mmol) 157 wurden 20 h lang in 10 ml Benzol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Ausb. 0.24 g (100 %), gelbes Öl, das laut ^{1}H-NMR-Spektrum und IR-Spektrum identisch war mit dem im Versuch 108) erhaltenen Produkt.

110) 3-(2-Benzoyl-2-propenyl)-3H-4,5,6,7-tetrahydro-2-methylthio-azepin (158b)

Eine Suspension von 0.78 g (2 mmol) 156b in 20 ml Ether wurde mit 0.26 g (2 mmol) Hünigbase versetzt und 3 Tage gerührt. Dabei ging 156b allmählich in Lösung. Anschließend wurden un-

lösliche Salze über eine Fritte abgetrennt und der Ether i.Vak. abdestilliert. Ausb. 0.42 g (72 %), gelbes Öl.

$C_{17}H_{21}NOS$ (288.0)
Keine Analyse - Zersetzung bei der Destillation i.Vak. (siehe Tabelle 37).

111) Vergleich der Umlagerungsgeschwindigkeiten von 148, 153 und 157 (Meßtemperatur: 22°C).

Jeweils 0.3 mmol der Salze 147, 152a und 156 wurden in 0.5 ml wasserfreiem DMSO gelöst, mit ca. 1 mmol Kalium-tert-butylat versetzt, bis zur Lösung geschüttelt und sofort ein ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen. Es erschienen anfangs nur die Signale der Hexadiene 148, 153 bzw. 157. Die Konzentrationsabnahme der Hexadiene wurde dann im ^{1}H-NMR-Spektrum über mindestens zwei Halbwertszeiten verfolgt. Daraus wurde graphisch die Halbwertszeit bestimmt (siehe Tabelle 38).

112) 1-(2-Ethoxycarbonyl-2-propenyl)-thio-2-aza-cycloheptan-1-ylium-bromid (164)

Analog Versuch 3) aus 1.29 g (10 mmol) Thiocaprolactam (163) und 1.93 g (10 mmol) 15b. Zugabe von Ether zur Mutterlauge erhöhte die Ausbeute beträchtlich. Ausb. 2.45 g (76 %), farblose Trapeze (aus Aceton/Ether), Schmp. 113-114°C.

$C_{12}H_{20}BrNO_2S$	Ber.	C 44.72	H 6.26	N 4.35	S 9.95
(322.3)	Gef.	C 44.91	H 6.02	N 4.30	S 9.97

113) 1-(2- Ethoxycarbonyl-2-propenyl)-thiocaprolactam (166)

Analog Versuch 11) aus 1.25 g (3.9 mmol) 164 und 0.51 g (3.9 mmol) Hünigbase; 3 Tage lang bei Raumtemp. Ausb. 0.85 g (91 %), strohgelbes Öl, Sdp. 210°C/0.01 mbar, Destillation im Kugelrohrofen.

$C_{12}H_{19}NO_2S$	Ber.	C 59.72	H 7.93	N 5.80	S 13.28
(241.4)	Gef.	C 59.50	H 8.00	N 5.59	S 13.03

114) 9-Benzoyl-7-aza-11-thia-bicyclo[5.4.0]-undecan-1-ylium-bromid (170)

Analog Versuch 41) aus 1.94 g (15 mmol) 163 und 3.36 g (15 mmol) 24b (3 Tage bei Raumtemp.). Ein kleiner Teil wurde zur Analyse umkristallisiert. Ausb. 4.50 g (85 %), farblose Säulen (aus Aceton), Schmp. 140-141°C.

$C_{16}H_{20}BrNOS$	Ber.	C 54.19	H 5.69	N 3.95	S 9.05
(354.3)	Gef.	C 54.30	H 5.70	N 3.95	S 8.86

115) 1-(2-Benzoyl-2-propenyl)-thiocaprolactam (171)

Analog Versuch 11) aus 2.83 g (8 mmol) 170 und 1.04 g (8 mmol) Hünigbase. Ausb. 1.95 g (89 %), farblose Kristalle (aus Benzol/Hexan), Schmp. 85°C.

$C_{16}H_{19}NOS$	Ber.	C 70.29	H 7.00	N 5.12	S 11.73
(273.4)	Gef.	C 70.51	H 7.08	N 5.46	S 11.60

116) Versuch 114) in Gegenwart von Hünigbase

Führt man den Versuch 114) in Gegenwart einer äquimolaren Menge an Hünigbase durch, so erhält man in quantitativer Ausbeute 171 (identisch mit dem nach Versuch 115) erhaltenen Produkt).

117) 4-(Ethylthio-thiocarbonyl)-2-methyliden-butan-säure-ethyl-ester (177a)

1.93 g (10 mmol) 15b, 1.20 g (10 mmol) 174a und 1.30 g (10 mmol) (10 mmol) Hünigbase wurden in 20 ml wasserfreiem Acetonitril bei -50°C vereinigt und dann bei -20°C stehen gelassen. Nach

5 Tagen wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt, der Rückstand mit 50 ml Ether digeriert, 2x mit 10 ml Wasser ausgeschüttelt und die organ. Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wurden sämtliche leichtflüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum bis 70°C entfernt. Beim Versuch einer Destillation trat z.T. Zersetzung ein. Ausb. 2.05 g (88 %), gelbe, übelriechende Flüssigkeit.

$C_{10}H_{16}O_2S_2$	Ber.	C 51.69	H 6.94
(232.4)	Gef.	C 52.27	H 6.99

118) 2-Methyliden-4-(methylthio-thiocarbonyl)-pentan-säure-ethylester (177b)

1.93 g (10 mmol) 15b, 1.20 g (10 mmol) 174b und 1.30 g (10 mmol) Hünigbase wurden in 40 ml Ether 14 Tage unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Filtration vom gebildeten Hünigbasehydrobromid wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand i.Vak. destilliert. Ausb. 1.90 g (81 %), gelbe Flüssigkeit, Sdp. 100°C/0.01 mbar.

$C_{10}H_{16}O_2S_2$	Ber.	C 51.69	H 6.94	S 27.60
(232.4)	Gef.	C 51.98	H 7.01	S 26.75

119) 4-Methyl-2-methyliden-4-(methylthio-thiocarbonyl)-pentansäure-ethylester (177c)

Analog Versuch 27) aus 1.35 g (10 mmol) 174c, 1.93 g (10 mmol) 15b und 1.30 g (10 mmol) Hünigbase (Lösungsmittel=Acetonitril, 40 h). Ausb. 2.25 g (91 %), orangegelbe Flüssigkeit, Sdp. 120°C/0.01 mbar.

$C_{11}H_{18}O_2S_2$	Ber.	C 53.62	H 7.36
(246.4)	Gef.	C 54.12	H 7.42

120) 4-Benzoyl-4-penten-2-dithiocarbonsäure-methylester (178a)

Analog Versuch 117) aus 1.80 g (10 mmol) 24a, 1.20 g (10 mmol) 174b und 1.30 g (10 mmol) Hünigbase (5 Tage, 0°C). Ausb. 2.50g (94 %), gelbes Öl, nicht destillierbar.

$C_{14}H_{16}OS_2$	Ber.	C 63.60	H 6.10	
(264.4)	Gef.	C 63.71	H 6.28	

121) 4-Benzoyl-2-methyl-4-penten-2-dithiocarbonsäure-methylester (178b)

Analog Versuch 27) aus 1.80 g (10 mmol) 24a, 1.35 g (10 mmol) 174c und 1.30 g (10 mmol) Hünigbase (Acetonitril, 80°C, 4 Tage). Ausb. 2.50 g (90 %), gelbes Öl, Sdp. 140°C/0.01 mbar.

$C_{15}H_{18}OS_2$	Ber.	C 64.71	H 6.52	S 23.03
(278.4)	Gef.	C 65.08	H 6.64	S 22.57

122) 3-Benzoyl-3-buten-1-dithiocarbonsäure-ethylester (178c)

1.80 g (10 mmol) 24a und 1.20 g (10 mmol) 174a wurden in Gegenwart von 1.30 g (10 mmol) Hünigbase 3 h bei 20°C in 20 ml wasserfreiem THF gerührt. Anschließend wurde von Hünigbasehydrochlorid abfiltriert und das THF im Ölpumpenvakuum entfernt. Ausb. 2.60 g (98 %), gelbe Flüssigkeit.

$C_{14}H_{16}OS_2$ (264.4)
Wegen Zersetzung bei der Destillation konnte keine befriedigende Analyse erhalten werden (spektroskopische Daten siehe Tabelle 41).

123) 5-Benzoyl-2-ethylthio-2-thiacyclohexen (183)

Analog Versuch 117) aus 1.80 g (10 mmol) 24a, 1.20 g (10 mmol) 174a und 1.30 g (10 mmol) Hünigbase (2 Tage bei -20°C).

Als Beiprodukt entsteht in 65 % Ausbeute 178c. Bei der Destillation geht nur das gewünschte Produkt über, 178c zersetzt sich. Ausb. 0.92 g (35 %), gelbes Öl, Sdp. 180°C/0.01 mbar.

$C_{14}H_{16}OS_2$	Ber.	C 63.60	H 6.10	S 24.25
(264.4)	Gef.	C 63.82	H 6.03	S 23.60

124) 5-Acetyl-1-methyl-2-methylthio-6-phenyl-3-thia-1,5-hexadien (185)

Analog Versuch 117) aus 2.40 g (20 mmol) 174b, 4.86 g (20 mmol) 33 und 2.60 g (20 mmol) Hünigbase (Aceton, 6 Tage, -10°C). Ausb. 5.06 g (91 %), gelbes Öl; nicht destillier- bzw. chromatographierbar.

$C_{15}H_{18}OS_2$	Ber.	C 64.71	H 6.52	
(278.4)	Gef.	C 65.48	H 6.50	

125) 4-Benzoyl-3-phenyl-4-penten-2-dithiocarbonsäure-methylester (186a)

1.20 g (10 mmol) 174b, 3.01 g (10 mmol) 32 und 1.30 g (10 mmol) Hünigbase wurden in 30 ml Benzol 7 Tage lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde 3x mit Wasser ausgeschüttelt, die organ. Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Ausb. 3.05 g (89 %), gelbes Öl. Keine befriedigenden Analysenwerte, da das Produkt unverändert weder destilliert noch chromatographiert werden konnte (spektroskopische Daten siehe Tabelle 42).

126) 4-Acetyl-3-phenyl-4-penten-2-dithiocarbonsäure-methylester (186b)

Analog Versuch 125) aus 1.80 g (15 mmol) 174b, 3.65 g (15 mmol) 33 und 1.95 g (15 mmol) Hünigbase (7 Tage). Ausb. 3.90 g (92 %), orangegelbes Öl (nicht destillierbar).

$C_{15}H_{18}OS_2$	Ber.	C 64.71	H 6.52	
(278.4)	Gef.	C 64.76	H 6.41	

127) 3-Methyl-2-methylthio-2-thiacyclohexen-5-carbonsäure-ethylester (189a)

0.35 g (1.5 mmol) 177b wurden in Gegenwart von 0.15 g (1.5 mmol) Triethylamin und 0.27 g (1.5 mmol) Triethylamin-hydrobromid in 8 ml wasserfreiem Acetonitril 5 Tage lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung analog Versuch 118) mit anschließender Destillation. Ausb. 0.34 g (98 %), gelbes Öl, Sdp. 150°C/0.01 mbar.

$C_{10}H_{16}O_2S_2$	Ber.	C 51.69	H 6.94	S 27.60
(232.4)	Gef.	C 51.85	H 6.97	S 27.31

128) 5-Benzoyl-3-methyl-2-methylthio-2-thiacyclohexen (189b)

2.0 g (7.5 mmol) 178a wurden im Kugelrohrofen destilliert. 178a cyclisiert dabei direkt zum Produkt. Ausb. 1.60 g (80 %), gelbes Öl, Sdp. 170°C/0.01 mbar.

$C_{14}H_{16}OS_2$	Ber.	C 63.60	H 6.10	S 24.25
(264.4)	Gef.	C 63.67	H 6.33	S 23.27

129) 5-Acetyl-3-methyl-2-methylthio-4-phenyl-2-thiacyclohexen (189c)

Analog Versuch 128) aus 1.39 g (5 mmol) 186b. Ausb. 0.82 g (59 %), zähes orangegelbes Öl, Sdp. 210°C/0.01 mbar.

$C_{15}H_{18}OS_2$	Ber.	C 64.71	H 6.52	S 23.03
(278.4)	Gef.	C 64.61	H 6.42	S 22.15

130) N-Benzyliden-(2-dimethylamino-2-cyclohexenyl)-benzylamin (195)

In der von Vögtle[126] beschriebenen Weise wurden 1.95 g (10 mmol) N-Benzyliden-benzylamin (192) mit 10 mmol Li-diisopropylamid bei -70°C deprotoniert. Zu der tiefroten Lösung wurde bei -70°C eine etherische Lösung von 1-Brom-2-dimethylamino-2-cyclohexen[127] unter Rühren bis zum Verschwinden der roten Farbe zugetropft. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemp. wurde unter N_2 das gebildete Lithiumbromid abgefrittet und das Lösungsmittel bei Raumtemp. im Ölpumpenvakuum eingedampft. Ausb. 2.70 g (85 %), strohgelbes zähes Öl. Das Produkt wurde meist ohne Isolation in Lösung weiter umgesetzt. Aus 1.0 g (3.14 mmol) erhielt man nach fünfmaligem Umkristallisieren aus absol. Ether/Pentan 0.2 g farblose, körnige Kristalle. Schmp. 98°C.

$C_{22}H_{26}N_2$	Ber.	C 82.97	H 8.23	N 8.80
(318.5)	Gef.	C 82.66	H 8.21	N 8.25

131) Versuch der Deuterierung von 195

1.59 g (5 mmol) 195, gelöst in 30 ml absol. Ether wurden bei -60°C mit 0.62 g (5 mmol) Deuterotrifluoressigsäure versetzt und die Reaktionslösung auf 0°C gebracht. Nach erneutem Abkühlen auf -30°C wurden 0.65 g (5 mmol) Hünigbase in 10 ml absol. Ether zugetropft und der ausgefallene Feststoff nach Erwärmen auf Raumtemp. unter N_2 abgefrittet. Eindampfen des Lösungsmittels lieferte ein strohgelbes Öl, das aus einem komplexen Reaktionsgemisch bestand. Als einziges Produkt konnte 195 (ca. 50 %) identifiziert werden.

132) 2,4-Diphenyl-9-oxo-3-aza-bicyclo 3.3.1 -nonan (198)

1.59 g (5 mmol) 195 wurden in Gegenwart von 0.91 g (5 mmol) Triethylaminhydrobromid in 20 ml Acetonitril 6 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel eingedampft, der Rückstand in 30 ml Methylenchlorid aufgenommen, 3x mit 10 ml Wasser gewaschen und die organ. Phase danach über $MgSO_4$ getrocknet. Entfernung des Methylenchlorids lieferte 1.15 g (79 %) farbloses Pulver. Farblose Nadeln (aus Acetonitril), Schmp. 181-182°C.

$C_{20}H_{21}NO$	Ber.	C 82.44	H 7.26	N 4.81
(291.4)	Gef.	C 82.54	H 7.26	N 4.79

133) 9-Cyan-9-dimethylamino-2,4-diphenyl-3-aza-bicyclo[3.3.1] -nonan (199)

1.59 g (5 mmol) 195, gelöst in 15 ml wasserfreiem Acetonitril wurden bei -30°C mit 0.64 g (5 mmol) TCNE versetzt, wobei die Reaktionslösung sich sofort dunkelbraun färbte. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch 4 Tage stehen gelassen, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.36 g (16 %), zitronengelbes Kristallpulver, Schmp. 184°C.

$C_{23}H_{27}N_3$	Ber.	C 79.86	H 7.88	N 12.16
(345.5)	Gef.	C 79.46	H 8.10	N 11.99

D) Zusammenfassung

1) Während (2-Alkoxycarbonylallyl)-dialkylammoniumylide stets eine [2.3]-sigmatrope Umlagerung eingehen, tritt diese Reaktion bei (2-Benzoylallyl)-dialkylammoniumyliden nur unter aprotischen Bedingungen ein. Im protischen Milieu entstehen 4-Methyliden-pyrrolidiniumsalze als Produkte einer Aldoladdition des Ylid-C-Atoms an die Carbonylgruppe. Trägt der Allylrest in 3-Position einen Phenylsubstituenten, so tritt Aldolkondensation ein und es bilden sich 4-Benzyliden-pyrroliniumsalze (S. 8-24).

2) Bei der Umsetzung von α-(Chlormethyl)-acrylophenon mit Diethylaminobutyronitril entsteht ein Pyrrolidiniumsalz, das das Protonierungsprodukt der dipolaren Zwischenstufe einer [2.3]-sigmatropen Umlagerung eines N-Ylids darstellt (S. 27-31).

3) 1-(2-Methoxycarbonylallyl)-1,1-dimethyl-hydraziniumsalze liefern nach Deprotonierung und spontaner [2.3]-sigmatroper Umlagerung substituierte 1,1-Dimethyl-2-allylhydrazine (S. 35-37).

4) Bei (2-Acyl-allyl)-amin-imiden sind Aldolreaktionen noch stärker bevorzugt als bei den entsprechenden N-Yliden. Die aus 1,1-Dimethylhydrazin und 2-Acyl-allylhalogeniden intermediär gebildeten Amin-imide reagieren direkt zu 4-Benzyliden-2-pyrazoliniumsalzen. Unter denselben Bedingungen entsteht mit β-Brommethylchalcon ein Dihydropyridaziniumsalz (S. 37-43).

5) Die S-Ylide, die aus akzeptorsubstituierten Allyl-dialkyl-sulfoniumsalzen mit Basen intermediär entstehen, gehen nur [2.3]-sigmatrope Umlagerungen ein (S. 46-57). 2-Benzoyl- und 2-Methoxycarbonyl-allyl-dimethyl-sulfoniumperchlorat setzen sich mit Hünigbase zu quartären Allylammoniumsalzen um (S. 54).

6) Die Einwirkung von Kalium-tert-butylat auf 2-Acylallyl-methoxycarbonylmethyl-sulfone führt zu 4-Benzyliden-dihydro-thiophenoxiden. Mit Natriumhydrid bildet sich aus (2-Benzoyl-3-phenyl-allyl)-sulfonylessigsäuremethylester

ein β,δ-ungesättigtes Sulfinsäuresalz ([2.3]-sigmatrope Umlagerung) (S. 58-62).

7) Die Deprotonierung von 1-(2-Akzeptorallyl)-2-dimethylamino-1-pyrroliniumsalzen liefert Pyrroline, die aus einer schon bei Raumtemperatur ablaufenden 3-Aza-Cope-Umlagerung primär gebildeter Ketenaminale resultieren (S. 68-72).

8) (2-Acylallyl)-amino-1-pyrroliniumsalze ergeben bei der Einwirkung von tertiären Aminen bicyclische Amidiniumsalze, die aus einer Aldoladdition intermediär gebildeter Ketenaminale an die Carbonylgruppe hervorgehen (S. 73-78).

9) 1-(2-Akzeptorallyl)-2-donorsubstituierte 3H-tetrahydroazepiniumsalze lagern sich in Gegenwart von Basen in 3-substituierte Azepinderivate um. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist um so größer, je stärker der Donor- bzw. Akzeptorrest ist (S. 78-87).

10) Bei der Umsetzung von α-Brommethylacrylophenon mit Thiocaprolactam entsteht ein cyclisches Iminiumsalz, welches das Protonierungsprodukt der dipolaren Zwischenstufe einer 1-Aza-3-Thia-Cope-Umlagerung darstellt (S. 89-91).

11) Die Umsetzungen von 2-akzeptorsubstituierten Allylhalogeniden mit Dithioestern in Gegenwart von Hünigbase liefern substituierte Dithioester, die aus einer 3-Thia-Cope-Umlagerung primär gebildeter Ketendithioketale stammen (S. 92-99).
Einige der Dithioester lassen sich zu 2-Alkylthio-2-thiacyclohexenen cyclisieren (S. 100-101).

12) Die Bildung cyclischer Produkte bei den Reaktionen eines polaren 2-Aza-1,5-hexadiens deutet auf das Auftreten eines 1,4-Dipols hin (S. 104-106).

E) Literaturübersicht

1a) R.B.Woodward u. R.Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 8, 781 (1969)

1b) G.B.Hill u. M.R.Willis, Pericyclic Reactions, Chapman and Hall, London 1974

1c) A.P.Marchand u. R.E.Lehr, Pericyclic ReactionsI, Organic Chemistry, Vol. 35, Academic Press, New York - San Francisco - London 1977

2) M.J.S.Dewar, Angew.Chem. 83, 859 (1971); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 10, 761 (1971)

3) R.B.Woodward u. R.Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim 1970

4) N.T.Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1972

5) T.L.Gilchrist u. R.C.Storr, Organic Reactions and Orbital Symmetry, Cambridge University Press, London 1972

6) R.Gompper, Angew.Chem. 81, 348 (1969); Angew.Chem.,Int. Ed.Engl. 8, 312 (1969)

7) R.Huisgen, R.Schug u. G.Steiner, Angew.Chem. 86, 47, 48 (1974); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 13, 80, 81 (1974)

8) R.Gompper, W.Elser u. H.-J.Müller, Angew.Chem. 79, 473 (1967); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 6, 453 (1967)

9) G.Hultzsch, Dissertation, Universität München

10) L.Watts, J.D.Fitzpatrick u. R.Pettit, J.Am.Chem.Soc. 87, 3253 (1965)

11) R.Breslow, J.Napierski u. A.H.Schmidt, J.Am.Chem.Soc. 94, 5906 (1972)

12) R.Gompper u. G.Seybold, Angew.Chem. 83, 44, 45 (1971); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 10, 67, 68 (1971)

13) S.J.Rhoads,Molecular Rearrangements, Vol. 1, S. 655, Interscience Publishers, New York 1963

14) H.M.Frey u. R.Walsh, Chem.Rev. 69, 103 (1969)

15) R.Wehrli, H.Schmid, D.Bellus u. H.-J.Hansen, Helv.Chim. Acta 60, 1325 (1977)

16) E.Winterfeld, Fortschr.Chem.Forsch. 16, 75 (1970)

17) A.Jefferson u. F.Scheinmann, Q.Rev., Chem.Soc. (London) 22, 390 (1968)

18) G.B.Bennet, Synthesis 1977, 589

19) F.E.Ziegler, Acc.Chem.Res. 10, 227 (1977)

20) S.Kantor u. C.R.Hauser, J.Am.Chem.Soc. 73, 4123 (1951)

21) E.B.Sanders, H.V.Secor u. J.I.Seemann, J.Org.Chem. 43, 328 (1978) u. dort zit.Lit.

22) W.v.E.Doering, V.G.Toscano u. G.H.Beasley, Tetrahedron 27, 5299 (1971)

23a) W.-R.Ulrich, Dissertation, Universität München 1976

23b) R.Gompper u. W.-R.Ulrich, Angew.Chem. 88, 298 (1976); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 15, 299 (1976)

24) R.Gompper u. W.-R.Ulrich, Angew.Chem. 88, 300 (1976); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 15, 301 (1976)

25) W.N.White u. C.D.Slater, J.Org.Chem. 27, 2908 (1962)

26) W.R.Dolbier, Jr. u. G.J.Mancini, Tetrahedron Lett. 1975, 2141

27) S.Jolidon u. H.-J.Hansen, Helv.Chim.Acta 60, 978 (1977)

28) V.Rautenstrauch, Chem.Commun. 1970, 4

29) E.Grovenstein, Jr., Angew.Chem. 90, 333 (1978); u. dort zit.Lit.; Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 17, 313 (1978)

30) U.Schöllkopf u. K.Fellenberger, Liebigs Ann.Chem. 698, 80 (1966)

31) Y.Hayashi u. R.Oda, Tetrahedron Lett. 1968, 5381

32) J.F.Biellmann u. J.L.Schmitt, Tetrahedron Lett. 1973, 4615

33) J.Ide u. Y.Kishida, Tetrahedron Lett. 1966, 1787

34) A.G.Hortmann u. R.L.Harris, J.Am.Chem.Soc. 93, 2471 (1971)

35) B.M.Trost u. L.S.Melvin Jr., Sulfur Ylides, Organic Chemistry, Vol. 31, New York - San Francisco - London 1975

36) M.Sommelet, C.R.Acad.Sci. 205, 56 (1937)

37) P.A.Grieco, M.Meyers u. R.S.Finkelhor, J.Org.Chem. 39, 119 (1974) u.zit.Lit.

38a) P.G.Gassmann u. D.R.Amick, J.Am.Chem.Soc. 100, 7611 (1978)

38b) K.E.Pfitzner, J.P.Marino u. R.A.Olofson, J.Am.Chem.Soc. 87, 4725 (1967)

39) R.S.Atkinson, S.B.Awad, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1, 1977, 346

40) A.S.F.Ash u.F.Challenger, J.Org.Chem. 17, 2793 (1952)

41) V.Rautenstrauch, Helv.Chim.Acta 54, 739 (1971)

42) D.A.Evans u. G.Andrews, Acc.Chem.Res. 147 (1974) u. dort zit.Lit.

43) G.Höfle u. J.E.Baldwin, J.Am.Chem.Soc. 93, 6307 (1971)

44) J.E.Baldwin u. J.A.Walker, J.Chem.Soc., Chem.Commun. 1972, 354

45) T.A.Bryson u. W.E.Pye, J.Org.Chem. 42, 3214 (1977)

46) S.Mageswaran , W.D.Ollis u. I.O.Sutherland, J.Chem.Soc., Chem.Commun. 1973, 656

47a) R.F.Smith, R.D.Blondell, R.A.Abgott, K.B.Lipkowitz, J.A. Richmond u. K.A.Fountain, J.Org.Chem. 39, 2036 (1974)

47b) K.Chantrapromma, W.D.Ollis u. I.O.Sutherland, J.Chem. Soc., Chem.Commun. 1977, 97

48a) A.H.Wragg, T.S.Stevens u. D.M.Ostle, J.Chem.Soc. 1958, 4057

48b) M.Moriwaki, Y.Yamamoto, J.Oda u. Y.Inouye, J.Org.Chem. 41, 300 (1976)

49) T.Durst, R.VanDen Elzen, M.J.LeBelle, J.Am.Chem.Soc. 94, 9262 (1972)

50) B.Cazes u. S.Julia, Bull.Soc.Chim.Fr. 1977, 925

51) G.Büchi, M.Cushman u. H.Wüest, J.Am.Chem.Soc. 96, 5563 (1974)

52) A.W.Herriott u. K.Mislow, Tetrahedron Lett. 25, 3013 (1968)

53) G.Büchi, R.M.Freidinger, J.Am.Chem.Soc. 96, 3332 (1974)

54) E.Grovenstein Jr., J.Am.Chem.Soc. 99, 1881 (1977)

55a) P.G.Gassmann, G.D.Gruetzmacher, J.Am.Chem.Soc. 96, 5487 (1974)

55b) P.G.Gassmann u. H.R.Drewes, J.Am.Chem.Soc. 100, 7600 (1978)

56) J.E.Baldwin, F.J.Urban, Chem.Commun. 1970, 165

57) L.N.Mander u. J.V.Turner, J.Org.Chem. 38, 2915 (1973)

58) R.W.Jemison u. W.D.Ollis, Chem.Commun. 1969, 294

59) D.J.Dunham u. R.G.Lawton, J.Am.Chem.Soc. 93, 2074 (1971)

60) M.Eagen u. N.H.Cromwell, J.Org.Chem. 39, 3863 (1974)

61) C.J.Pouchert, The Aldrich Library of Infrared Spektra, 1970, dort S. 383-384

62) T.Thomson u. T.S.Stevens, J.Chem.Soc. 1932, 1932

63) A.T.Nielsen u. W.J.Houlihan, Org.React. 16, 1 (1968)

64) E.D.Bergmann, D.Ginsburg u. R.Pappo, Org.React. 10, 179 (1959)

65) N.H.Cromwell u. R.P.Rebman, J.Org.Chem. 32, 3830 (1967)

66) M.C.Eagen u. N.H.Cromwell, J.Org.Chem. 39, 911 (1974)

67a) I.Zugravescu u. M.Petrovann, N-Ylid Chemistry, Mc Graw Hill, New York 1976

67b) F.Kröhnke u. W.Zecher, Angew.Chem. 74, 811 (1962)

68) F.Kröhnke, Angew.Chem. 65, 617 (1953)

69) H.Günther, NMR-Spektroskopie, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1973, dort S. 124

70) C.F.H.Allen u. J.A.VanAllan, Org.Synth., Coll. Vol. III, 275

71) W.D.Ollis, I.O.Sutherland u. Y.Thebtaranonth, J.Chem. Soc., Chem.Commun. 1973, 657

72) C.L.Stevens, R.J.Church u. V.J.Traynelis, J.Org.Chem. 19, 522 (1954)

73) J.E.Baldwin, J.E.Brown u. R.W.Cordell, J.Chem.Soc., Chem. Commun. 1970, 31

74) K.-H.König u. B.Zech, Chem.Ber. 103, 2052 (1970)

75) C.H.Jarboe, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 22 (Ed.A.Weissberger), Interscience Publ. New York 1967

75a) R.N.Castle, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 28, (Ed.A.Weissberger), Interscience Publ. New York 1973

76) J.Elguero, R.Jaquier u. D.Tizane, Bull.Soc.Chim.Fr. 1969, 1687

77) W.Ando, Acc.Chem.Res. 1972, 179

78) Huynh Chanh, V.Ratovelomanana u. S.Julia, Bull.Soc.Chim. Fr. 1977, 710

79) R.Schmid u. H.Schmid, Helv.Chim.Acta 60, 1361 (1977)

80) M.Koshimoto, S.Ishihara, E.Nakayama u. N.Soma, Tetrahedron Lett. 1972, 2923

81) E.Vedejs, M.J.Mullins, J.M.Renger, S.P.Singer, Tetrahedron Lett. 1978, 519, 523

82) W.Kirmse u. M.Kapps, Chem.Ber. 101, 1004 (1968)

83) S.Julia, C.Huynh u. D.Michelot, Tetrahedron Lett. 34, 3587 (1972)

84) J.E.Baldwin u. R.E.Hackler, J.Am.Chem.Soc. 91, 3646 (1969)

85) R.B.Bates u. D.Feld, Tetrahedron Lett. 1968, 417

86) G.M.Blackburn, W.D.Ollis, J.D.Plackett, C.Smith u. I.O. Sutherland, Chem.Commun. 1968, 186

87) E.J.Corey u. M.Chaykovsky, J.Am.Chem.Soc. 87, 1353 (1965)

88) C.J.Johnson, C.W.Schroeck u. J.R.Shanklin, J.Am.Chem. Soc. 95, 7424 (1973)

89) F.Krollpfeiffer u. H.Hartmann, Chem.Ber. 83, 90 (1950)

90) R.Pearson, Advances in Linear Free Energy Relationships, N.B.Chapman u. J.Shorter, (Ed.), Plenum Press, London-New York 1972; dort S. 288

91) G.Heywang, Dissertation, Universität München, 1978

92) A.W.Johnson u. R.T.Amel, Can.J.Chem. 46, 461 (1968)

93) R.T.Amel, P.J.Marek, J.Org.Chem. 38, 3513 (1973)

94) J.W.McFarland u. D.N.Buchanan, J.Org.Chem. 30, 2003 (1965)

95) V.Baliah u. S.Shanmuganathan, J.Org.Chem. 23, 1233 (1958)

96) S.a. S.Fries, Dissertation, Universität München 1977

97a) S.Oae, Organic Chemistry of Sulfur, Plenum Press, New York - London 1977 u. dort zit.Lit.

97b) P.D.Magnus, Tetrahedron 33, 2019 (1977)

98) S.J.Rhoads u. N.R.Raulins, Org. React. 22, 1 (1975)

99) P.A.Bartlett u. W.F.Hahne
J.Org.Chem. 44, 882 (1979)

100) L.E.Overman, J.Am.Chem.Soc. 98, 2901 (1976)

101) E.S.Lewis, J.T.Hill u. E.R.Newman, J.Am.Chem.Soc. 91, 7455 (1969)

102) T.Nakai u. A.Ari-Izumi, Tetrahedron Lett. 1976, 2335 u. dort zit. Lit.

103) L.A.Paquette u. G.D.Ewing, J.Am.Chem.Soc. 100, 2908 (1978)

104) R.Barillier et.al., Bull.Soc.Chim.Fr. 1972, 688

105) H.Takahashi, K.Oshima, H.Yamamoto u. H.Nozaki, J.Am. Chem.Soc. 95, 5803 (1973)

106) F.M.Schell, J.P.Carter u. C.Wiaux-Zamar, J.Am.Chem.Soc. 100, 2894 (1978)

107) D.Brombach, Synthesis 1977, 800

108) P.S.Mariano, Tetrahedron Lett. 1977, 4299

109) R.G.Kinsman u. S.F.Dyke, Tetrahedron Lett. 1975, 2231

110) R.K.Hill u. N.W.Gilman, Tetrahedron Lett. 1967, 1421

111) J.Ficini u. C.Barbara, Tetrahedron Lett. 1966, 6425

112) R.K.Hill u. H.N.Khatri, Tetrahedron Lett. 1978, 4337

113) N.D.Epiotis, Angew.Chem. 86, 825 (1974), Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 13, 751 (1974)

114) BASF (M.Seefelder), D.B.P. 1,078,568 (März 1960) Chem.Abstr. 55, P 16570 h (1961)

115) R.Livingstone, Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, Vol. 4, Part A, Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam 1973, dort S. 373

116) R.E.Benson u. T.L.Cairne, J.Am.Chem.Soc. 70, 2115 (1948)

117a) G.W.Klumpp, Reaktivität in der organischen Chemie I, Thieme Verlag Stuttgart 1977, S. 100

117b) D.H.McDaniel u. H.C.Brown, J.Org.Chem. 23, 420 (1958)

118) D.C.Bigg u. S.R.Purris, J.Heterocycl.Chem. 13, 1119 (1976)

119) W.Walter u. O.Meese, Chem.Ber. 109, 922 (1976)

120a) M.J.S.Dewar u. L.E.Wade Jr., J.Am.Chem.Soc. 99, 4417 (1977)

120b) R.A.Firestone, Tetrahedron 1977, 3009

121) D.St.C.Black, F.W.Eastwood, R.Okgraglik, A.J.Poynton, A.M.Wade u. C.H.Welker, Aust.J.Chem. 25, 1483 (1972)

122) D.St.Black u. A.M.Wade, Chem.Commun. 1970, 871

123) P.J.W.Schuijl u. L.Brandsma, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 87, 929 (1968)

124) J.Meijer, P.Vermeer u. L.Brandsma, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas, 92, 601 (1973)

125) F.Vögtle u. E.Goldschmitt, Chem.Ber. 109, 1 (1976)

126) D.Brombach u. F.Vögtle, Synthesis 1977, 800

127) E.Jongejan, H.Steinberg u. Th.J.de Boer, Synthetic Commun. 4, 11 (1974)

128) W.Bunge in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Org. Chemie, Bd I/2, S. 765, Thieme Verlag Stuttgart 1959

129) A.Weissberger u. E.S.Proskauer, Organic Solvents, Bd.7 von Technique of Organic Chemistry, Interscience Publ. New York, 1955

Lebenslauf Bernhard Kohl

23.10.50	Geboren in Lechbruck/Allg. als Sohn des Maurergesellen Franz Kohl und seiner Ehefrau Maria, geb. Biebl
Sept. 57	Einschulung in die Volksschule Lechbruck
Okt. 59	Verlegung des Wohnsitzes nach Maisach
ab Okt.59	Besuch der Volksschule Maisach
Sept. 61	Eintritt in die Oberrealschule München-Pasing (jetzt Max-Planck-Gymnasium)
Juni 70	Abitur
Nov. 70	Beginn des Studiums der Chemie an der Universität München
Mai 73	Diplomchemiker-Vorprüfung
April 75	Mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung
seit Mai 75	Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Rudolf Gompper
seit Mai 75	Wissenschaftliche Hilfskraft
seit April 76	Wissenschaftlicher Angestellter
seit 3.9.76	Verheiratet mit Ingeborg Kohl, geb. Erber
8.12.77	Geburt unserer Tochter Stefanie